

SÉRIE 3480,
N^o D'ORDRE : 4352

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Dominique WEIGEL

**1^{re} THÈSE. — Contributions à la décomposition du
nitrate de nickel hexahydraté.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 mai 1960 devant la Commission d'examen.

M. LAFFITTE,	<i>Président</i>
M. BÉNARD,	} <i>Examineurs</i>
M. SOUCHAY,	

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

—
1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : WEIGEL

Prénom : Dominique

Date de la soutenance : 17 mai 1960

Numéro d'ordre : Série 3480, N° 4352

1

WEIGEL (Dominique). — Contributions à la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté. — Paris, Jouve édit., 1960, in-8°, 90 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1960,
Sér. 3480. N° 4352.*

2

WEIGEL (Dominique). — Contributions à la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté. — Paris, Jouve édit., 1960, in-8°, 90 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1960,
Sér. 3480. N° 4352.*

3

WEIGEL (Dominique). — Contributions à la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté. — Paris, Jouve édit., 1960, in-8°, 90 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1960,
Sér. 3480. N° 4352.*

4

WEIGEL (Dominique). — Contributions à la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté. — Paris, Jouve édit., 1960, in-8°, 90 p.

*Th. Sc. Phys. Paris, 1960,
Sér. 3480. N° 4352.*

SÉRIE 3480,
N° D'ORDRE : 4352

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Dominique WEIGEL

Licencié es Sciences
Ingénieur E. C. P.

**1^{re} THÈSE. — Contributions à la décomposition du
nitrate de nickel hexahydraté.**

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 mai 1960 devant la Commission d'examen.

M. LAFFITTE, *Président*
M. BÉNARD, } *Examineurs*
M. SOUCHAY, }

PARIS
JOUVE, ÉDITEURS
15, RUE RACINE, 15

1960

JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	SALEM	T	Mathématiques générales.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
PLANTEFOL	T	Botanique.	DEVILLERS	T	Anat. et histol. comparées.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
PREVOST	T	Chimie organique.	FRANCON	T	Physique (S. P. C. N.).
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la géométrie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. G. P.).
WYART	T	Minéralogie.	PISOT	T	Technique mathématique de la Physique.
TEISSIER	T	Zoologie.	ROCHE	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
AUGER P.	T	Physique quan. et relativité.	TERMIER	T	Paléont. stratigraphique.
MONNIER	T	Physiologie générale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	RIZET	T	Génétique.
CARTAN H.	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
DRACH P.	T	Zoologie.	LEVY M.	T	Physique théorique de hautes énergies.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
EPHRESSI	T	Génétique.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.).	BRUN	T	Mécanique expér. des fluides.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	LEDERER	T	Chimie biologique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
MORAND M.	T	Enseignement de Physique.	COTTE	T	Physique (Orsay).
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
DANJON	T	Astronomie.	MICHEL	T	Chimie (S. P. C. N.).
PETIT	T	Biologie maritime.	OLMER	T	Energétique générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	ROUAULT	T	Physique générale.
GALLIEN	T	Embryologie.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	BROSSEL	T	Physique atomique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	BUSER	T	Physiologie comparée.
THIELIER	T	Physique du Globe.	CANUS	T	Physiologie végétale (3 ^e cycl.).
L'HERITIER	T	Génétique.	CASTANG	T	Physique générale.
GRIVET	T	Radioélectricité.	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
PONCIN	T	Mécanique générale.	MOYSE	T	Physiologie végétale. (Orsay).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	PANNETIER	T	Chimie (S. P. C. N.).
QUELET	T	Chimie organique.	PASSOMES	T	Zoologie.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	PULLMAN	T	Chimie théorique.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité.
CUVILLIER	T	Micro-paléontologie.	TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
JUNG	T	Pétrographie.	VILLE	T	Econométrie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
WIEMANN	T	Chimie organ. et structurale.	DODÉ	T	Chimie (S. P. C. N.). (Orsay).
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.	FREYMANN	T	Physique générale.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	GUINCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
PRUVOST M.	T	Géologie.	M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).
AMIEL	T	Chimie générale.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
HOCART	T	Minéralogie.	ARNOULT	T	Électronique.
J. P. MATHIEU	T	Physique (option) (Orsay).	CHAPELLE	T	Physique (M. P. C.). (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
MAY	T	Zoologie (Orsay).	DENY	T	Mathématiques (M. G. P.).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.	GERMAIN P.	T	Méc. Théor. des fluides.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	LUCAS G.	T	Géologie.
GUINIER	T	Physique des solides.	ALLARD	T	Chimie Physique.
JOST	T	Physiologie comparée.	BERTHELOT	T	Physique Nucléaire et Radioactivité.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psycho-Physiologie.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.	FRIEDEL	T	Physique des Solides.
MALAVARD	T	Aviation.	JULIA M.	T	Étude des Molécules organiques complexes.
BRELOT	T	Calcul différentiel.	LENDER	T	Biologie Animale (S. P. C. N.). (Orsay).
NORMANT	T	Synthèse organique.	MAGAT	T	Physico-chimie des Rayonnements.
BENARD	T	Chimie minérale.	M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).	MONOT	T	Chimie du métabolisme.
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.	BENOIT	T	Physiologie animale.
GÉLOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
SOU LAIRAC	T	Psychophysiologie.	CHARLOT	T	Chimie analytique.
ULRICH	T	Physiologie végétale.	HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
			LEMÉE	T	Physiologie BMPV.
			GUÉRIN	T	Chimie MPC.

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Je dois cette thèse à la compréhension et à la bienveillance de Monsieur le Professeur LAFFITTE. Grâce à ses conseils et à ceux des nombreux maîtres qui ont bien voulu me guider, j'ai pu terminer ce travail.

Monsieur le Professeur LAFFITTE m'a généreusement admis dans son laboratoire et a dirigé mes travaux ; j'ai dû expérimenter, pour la recherche des structures, chez Monsieur le Professeur BÉNARD qui m'a accordé l'hospitalité ; Monsieur le Professeur SOUCHAY a toujours suivi les recherches avec bienveillance. Je leur exprime toute ma reconnaissance et je suis sensible à l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être membres du jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BRUSSET qui m'a initié à la recherche dans son laboratoire de l'Ecole Centrale.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé par leurs conseils et le matériel qu'ils m'ont permis d'utiliser. Monsieur le Professeur COURNOT, Directeur du laboratoire de métallurgie au CAM, Mademoiselle STORA, Maître de Recherches au CNRS, Monsieur KIKENDAI, Chef de travaux à l'Ecole Centrale, Monsieur HUBER, Chargé de Recherches au CNRS.

Je remercie tous mes camarades et le personnel du Laboratoire de Chimie Générale pour l'atmosphère de travail si sympathique qu'ils ont su y créer.

Enfin, j'exprime ma gratitude émue à celui qui est mon « Maître à penser » en matière scientifique : Monsieur B. IMELIK, Maître de Recherches au CNRS.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Depuis les travaux de SABATIER et SENDERENS (1) sur le rôle catalytique du nickel réduit dans les réactions d'hydrogénation, la catalyse hétérogène a fait l'objet de nombreuses études. On doit toutefois remarquer que le mécanisme de la catalyse peut rarement être atteint avec une assez grande certitude ; et ceci, entre autres, à cause de notre connaissance très imparfaite du solide catalyseur.

Les méthodes d'étude du solide ont fait de grands progrès au cours des dernières décades et permettent peu à peu d'améliorer nos connaissances ; encore faut-il prendre garde que l'étude du seul solide final ne saurait nous donner suffisamment de renseignements sur les catalyseurs ; ainsi que l'a remarquablement défini PRETTRE (2) :

« Le premier travail de quiconque veut établir la morphologie
« d'un solide actif doit être d'établir un plan d'investigation qui,
« compte tenu de l'objectif essentiel, ne néglige pour autant aucune
« des nombreuses évolutions de composition, de texture, de struc-
« ture et de propriétés interfaciales que doit subir presque tout solide
« pour acquérir l'activité désirée. »

« De proche en proche, l'étude doit ainsi s'étendre jusqu'à la pre-
« mière des multiples opérations et au premier des solides dont
« l'enchaînement conduit au catalyseur ».

Un des modes de préparation du nickel catalytique consiste à imprégner un support avec du nitrate hexahydraté fondu, à calciner ce dernier à l'état d'oxyde puis à réduire cet oxyde à basse température. Le nickel ainsi obtenu est particulièrement actif pour les réactions en phase gazeuse impliquant un transfert d'hydrogène, par exemple, l'action de la vapeur d'eau sur les hydrocarbures (3).

Or aucune étude des premières phases de la préparation n'a été entreprise, bien qu'il s'agisse d'une réaction aussi importante que la décomposition :

nitrate de nickel hexahydraté $\rightarrow$ oxyde de nickel. Le sel de départ, malgré son importance en chimie est encore bien mal connu : nous ne possédons notamment aucun renseignement sur sa structure.

Le travail entrepris nous a donc semblé justifié quant à son intérêt scientifique ; son intérêt pratique n'est pas non plus négligeable, puisque sur les sept cent tonnes de nickel catalytique préparés annuellement dans le monde, près de cent tonnes le sont par imprégnation d'un support à partir du nitrate (4).

Nous avons donc entrepris :

- d'apporter des informations supplémentaires sur le corps de départ : nitrate de nickel hexahydraté, notamment sur sa structure.
- d'étudier la transformation nitrate $\rightarrow$ oxyde ;
- d'étudier les oxydes obtenus quant à leurs différents aspects : habitus, texture, structure, propriétés interfaciales ;
- de reprendre cette étude en introduisant le support ;
- d'étudier pareillement la réduction oxyde $\rightarrow$ nickel ainsi que les catalyseurs obtenus définitivement.

Mais le sujet s'étant avéré beaucoup trop vaste, seuls les deux premiers points feront l'objet de la présente étude.

Nous signalons qu'une étude systématique d'un mode de préparation parallèle du nickel catalytique à partir des carbonates en passant par l'oxyde a été effectuée il y a quelques années par J. F. ROSSETTI et B. IMELIK (5).

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

Plan :

- Les nitrates de nickel.
- Les ions nickelo-hydrines $\text{Ni}(\text{H}_2)\text{O}_n^{++}$.
- La pyrolyse nitrate-oxyde.
- Les catalyseurs nickel sur support obtenus par imprégnation du nitrate.

I. — Nitrates de nickel

Nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ M = 290,8

Il représente la seule forme courante du nitrate de nickel qui était connue dès 1775 (6) ; il se présente sous la forme de petits cristaux vert émeraude ; ils sont réputés déliquescents, mais TUPPUTI (7) a montré qu'ils étaient déliquescents ou efflorescents suivant les conditions atmosphériques. RAKUZIN (8) a également étudié l'efflorescence du nitrate dans des solutions d'alcool.

La densité a été mesurée par divers auteurs : 1,993 (9) ; 2,002 (10) ; 2,05 (11). La température de fusion est de 56,7° d'après DITTE (12), 57° d'après KOLFER (13). La chaleur de fusion est 10,6 Kcal/mole.

Les seules indications que nous ayons sur la structure datent de 1880 (14) (15) ; Marignac a étudié les cristaux obtenus par évaporation d'une solution dans une étuve à 30 ou 40°C à l'aide du microscope optique. Ces cristaux présentent la symétrie monoclinique avec les paramètres suivants : $a : b : c = 1,164 : 1 : 1,904$ $\alpha = 101^\circ 26'$.

Par refroidissement d'une solution très concentrée, il obtient des cristaux lamellaires dont il n'a pas pu déterminer la forme. Il en conclut la possibilité d'un dimorphisme pour le nitrate hexahydraté.

YATSIMIRSKII (16) a calculé l'énergie de réseau : 364 Kcal/mole. Cette chaleur correspond à la formation du réseau cristallin à partir des ions gazeux $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ et $2(\text{NO}_3^-)$ supposés infiniment écartés les uns des autres. JAFFRAY et RODIER (17) étudient les anomalies

de chaleur spécifique des cristaux de nitrate hexahydraté entre -150°C et 60°C sans constater toutefois de variations nettes de structure.

Déshydratation du nitrate hexahydraté

LESCŒUR (18), VIANNA et MOLES (10), WHEELER et FROST (19) étudient le début de la déshydratation du nitrate hexahydraté et décèlent, suivant les conditions expérimentales, l'existence de l'un des hydrates suivants : tétrahydrate, trihydrate, dihydrate. KOKICHI SANO (20) détermine les constantes thermodynamiques de la transformation :

hexahydrate $\rightarrow$ trihydrate.

Nitrate de nickel tétrahydraté : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$

WHEELER et FROST (19) l'ont décelé en cours de déshydratation du nitrate de nickel hexahydraté. KOLFER (13) donne la température de fusion : 93°C .

Nitrate de nickel trihydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$

LESCŒUR (18) l'obtient en laissant l'hexahydrate à l'air sec à la température ordinaire. Il fond à 95°C en se décomposant.

Nitrate de nickel dihydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$

WHEELER et FROST (19) d'une part, VIANA et MOLES (10) d'autre part l'obtiennent en laissant longtemps l'hexahydrate à l'air sec à 40°C , mais ces derniers le considèrent comme un orthoazotate acide $(\text{NO}_4\text{H}_2)_2\text{Ni}$ qui se décompose à 70°C .

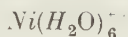
Nitrate de nickel ennéahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 9\text{H}_2\text{O}$

FUNK (21) l'a retiré du magma obtenu par congélation totale d'une solution d'hexahydrate.

Nitrate anhydre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

GUNTZ et MARTIN (22) l'ont obtenu en commençant la décomposition du nitrate hexahydraté et en reprenant le résidu par l'acide nitrique ; chauffé il commence à perdre ses vapeurs nitreuses vers 105°C — 110°C .

II. — Ions nickelo-hydrines

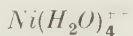


ANGERSTEIN (43) puis LEY et HEIDBRINK (44) ont montré que l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$ possède une bande d'absorption dans l'ultraviolet à 3 900 Å et une autre dans le rouge à 6 710 Å. Ils ont étudié les spectres des chlorure, sulfate et nitrate de nickel en solution aqueuse. TREHIN (42) a repris l'étude dans l'ultraviolet en comparant l'absorption des solutions aqueuses de sulfate de nickel et de lamelles de cristaux $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. Il trouve un léger déplacement du maximum d'absorption : solutions 3 950 Å et cristaux 3 880 Å. SHULTZ (49) étudie les vibrations de l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$ dans l'infrarouge et en déduit des constantes de forces : $0,52 \cdot 10^5$ dynes/cm pour les solutions et $0,42 \cdot 10^5$ dynes/cm pour les cristaux.

YATSIMIRSKII (16) a calculé le rayon ionique de l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$ en se basant sur l'encombrement calculé d'après la densité du cristal de nitrate hexahydraté ; il en déduit les rayons ioniques suivants :

$Ni(H_2O)_6^{++}$	2,29 Å
NO_3^-	2,05 Å

Il a également calculé le rayon thermochimique de l'ion NO_3^- par une méthode toute différente due à KAPUTINSKII (53) qui lui donne 1,89 Å ; YATSIMIRSKII (16) nous donne également les grandeurs suivantes : énergie de formation de l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$ à partir de H_2O gazeux et de l'ion Ni^{++} : 323 Kcal/iongr ; énergie d'hydratation de l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$: 214,2 Kcal/iongr.



D'après LEY et HEIDBRINK (44) cet ion existerait en solution aqueuse « Une solution de sulfate de nickel dans l'eau contient les complexes aqueux $Ni \cdot 6H_2O$, $Ni \cdot 4H_2O$ ». La seule raison invoquée est l'existence d'un maximum d'absorption à 6 800 Å, déjà signalé à propos de l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$. Cette opinion avancée en 1927 nous semble peu conforme avec la notion actuelle d'hydratation des ions. Par contre ces auteurs observent également que l'addition d'acide sulfurique concentré dans une solution de sulfate de nickel provoque les déplacements suivants des bandes d'absorption attribuées à l'ion $Ni(H_2O)_6^{++}$.

3 900 Å addition H_2SO_4 concentré $\rightarrow$ 4 150 Å

6 710 Å addition H_2SO_4 concentré $\rightarrow$ infrarouge.

Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune référence aux ions $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3^{++}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$.

Ion NO_3^-

Les mesures les plus récentes (54) indiquent : distance N — O : $1,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Nous rappelons les grandeurs suivantes indiquées au paragraphe précédent :

rayon ionique $1,89 \text{ \AA} - 2,05 \text{ \AA}$
chaleur d'hydratation $70,4 \text{ Kcal/iongr}$.

III. — Pyrolyse : nitrate de nickel hexahydraté oxyde de nickel

Il est curieux de noter que les connaissances actuelles relatives à cette pyrolyse sont établies depuis un siècle et demi ; les informations complémentaires acquises depuis cette époque sont assez minimales. Lisons en effet : les « Faits pour l'histoire du nickel » par le professeur PROUST (23) « J'ai fait connoître, en parlant du nitrate de cuivre que sa distillation arrêtée à un certain point produisoit des encroûtements d'un beau verd sur lesquels l'eau n'avoit aucune action, le nitrate de nickel, distillé à un degré à peu près semblable, donne aussi un produit de ce genre. C'est une poudre saline verte que l'eau ne peut dissoudre, mais que l'application de la chaleur ou de l'acide sulfurique décompose en séparant le nitrique ; 100 parties de nickel ont donné par ce moyen 142 de ce nitrate, mais 100 parties de nickel ne donnent que 125 d'oxide. Il y a donc 17 parties environ d'acide fixées sur cet oxide... Les premières vapeurs de l'acide commencent à se mêler avec les dernières portions de l'eau de cristallisation ».

Quelques années plus tard BERZELIUS (24) pense que ce produit intermédiaire pourrait contenir un peroxyde de nickel.

A notre connaissance, la question n'a été reprise depuis que par DITTE (12) qui observe entre le nitrate et l'oxyde la formation temporaire d'un sous nitrate 3NiO , N_2O_5 qu'il écrit aussi sous la forme nitrate basique $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$, 2NiO .

PRASAD et TENDUKLAR (50) ont observé que les oxydes de nickel obtenus par calcination à l'air du nitrate à diverses températures contenaient des gaz occlus (vapeur d'eau, vapeurs nitriques gaz carbonique de l'air)

Oxyde de nickel NiO

La structure de l'oxyde de nickel est cubique à face centrée (51) groupe spatial O_h^5 ; à 26°C : $a = 4,18 \text{ \AA}$ $d = 6,806$.

L'oxyde de nickel a tendance à accepter un léger excès d'oxygène $NiO_{1+\varepsilon}$ ($\varepsilon \sim 10^{-3}$), ce qui provoque une légère distorsion et conduit à une variété rhomboédrique (52).

IV. — Etude des catalyseurs au nickel obtenus par imprégnation d'un support avec le nitrate

Le processus de formation du nickel catalytique par cette voie n'a jamais été étudié à notre connaissance. Les seules études portent sur l'étude du produit final obtenu. HILL et SELWOOD (25) ont étudié le nickel obtenu sur trois supports différents (magnésie, alumine et rutile), quant à ses propriétés magnétiques et catalytiques ; ils mesurent également les surfaces spécifiques des produits obtenus. SCHUIT et de BOER (26) ont étudié l'activité et la texture des catalyseurs de nickel sur silice obtenus par imprégnation de nitrate.

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Plan

Techniques de détection des phases :

Thermogravimétrie.

Analyse thermique différentielle.

Techniques de séparation des phases :

Trempe.

Extraction sélective.

Cristallisation.

Techniques d'étude des phases.

Composition chimique :

Dosage de nickel.

Dosage de l'eau 1) FISCHER, 2) totale.

Dosage de l'azote 1) total, 2) nitrique.

Structures :

1) Rayons X : poudre, cristal tournant. WEISSENBERG
LAVE, dilatations d'un cristal.

2) Spectrophotométrie :

Infra rouge : absorption sur poudres.

ultraviolet : réflexion sur poudres.

L'étude de la pyrolyse : nitrate $\rightarrow$ oxyde nécessite d'abord la détection des différentes phases intermédiaires qui peuvent se présenter au cours de cette transformation. Nous avons eu recours, pour ce faire, à la thermogravimétrie et à l'analyse thermique différentielle. Ensuite il nous a fallu séparer ces phases. Enfin l'étude la plus complète possible de chacune des phases isolées, représente la plus grosse partie de ce travail, si on y inclut l'étude du nitrate initial. Pour chaque phase, il nous faut déterminer d'abord la composition chimique exacte, puis recueillir le plus grand nombre possible de renseignements sur la structure, grâce à l'emploi des rayons X et de la spectrophotométrie.

I. — Techniques permettant de déceler l'existence de phases intermédiaires

a) Thermogravimétrie

GUICHARD (27) qui a créé la thermogravimétrie montre, à propos de l'alumine, l'intérêt de la déshydratation à température croissante pour la mise en évidence d'hydrates intermédiaires.

APPAREILLAGE.

1) Chauffages rapides continus 50 à 200°C/heure. Thermobalance ADAMEL n° 62 avec enregistrement photographique en continu de la perte de poids.

2) Chauffages lents discontinus 5 à 20°C/jour. Chauffage dans une étuve, réglage manuel journalier de la température, pesée journalière avec une balance analytique monoplateau au dixième de milligramme.

b) Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle a été exposée dans son principe par SALADIN (28), LECHATelier (29), GUILLET (30).

TRAMBOUZE, TRAN HUU THE, PERRIN et MATHIEU (32) font une étude comparative de l'analyse thermique différentielle avec l'analyse thermogravimétrique. Ils en déduisent que l'analyse thermique différentielle donne les meilleurs résultats, d'une part lorsque les réactions thermiques s'accompagnent d'une perte de matière, d'autre part lorsque le solide de départ est monophasé, bien cristallisé, et qu'il n'engendre qu'une seule phase. L'étude de la pyrolyse du nitrate hexahydraté de nickel par l'analyse thermique différentielle semble donc se présenter dans des conditions à peu près optima.

APPAREILLAGE :

Nous nous sommes inspiré du bloc en acier inoxydable décrit par BOYER (31) (cf. fig. 1). Nous avons utilisé comme témoin de la magnésie calcinée. Nous avons obtenu les courbes par procédé photographique, avec un enregistreur de coordonnées S. I. I. P. fonctionnant en enregistreur LE CHATELIER-SALADIN. La montée en température, prédéterminée, a été réalisée avec le four d'un dilatomètre ADAMEL.

II. — Techniques permettant la séparation des phases solides

a) Trempe des échantillons

Bien souvent il suffit de tremper l'échantillon en le portant brusquement dans un dessiccateur au moment où la température de chauffe correspond à l'un des paliers du diagramme de l'analyse thermogravimétrique.

b) Extraction sélective au « Soxhlet »

APPAREILLAGE.

Extracteur SOXHLET monté entièrement avec rodages. Cartouches DURIEUX en pâte de cellulose pure (diamètre 30, hauteur 94).

c) Cristallisation des parties solubles

- 1) par évaporation à 40°C ;
- 2) par lent refroidissement d'une solution saturée.

III. — Techniques permettant l'analyse chimique et structurale des diverses phases solides

III'. — Composition chimique des phases

L'analyse chimique des phases intermédiaires nécessite le dosage du nickel, de l'eau, de l'azote.

a) Dosage électrolytique du nickel (36)

On effectue l'électrolyse en milieu de complexes aminés à 60°C. Les ions NO_3^- retardent l'électrolyse sans l'empêcher. Nous avons donc, soit augmenté le temps d'électrolyse, soit évaporé la solution, au bain-marie, en milieu sulfurique concentré, jusqu'à ce que les fumées nitriques aient fini de se dégager.

Les phases insolubles doivent d'abord être dissoutes dans l'acide sulfurique concentré (18N) que nous neutralisons ensuite par l'ammoniaque. Les solutions alcooliques sont préalablement additionnées d'eau, puis chauffées à feu doux jusqu'à évaporation de l'alcool.

Précision : un pour mille.

b) Dosage de l'eau par la méthode de Fisher (37)

(L'eau est dosée à l'exception de celle qui est fortement liée). Cette méthode utilise la réaction d'oxydo-réduction, entre l'iode, l'anhydride sulfurique et l'eau, rendue totale par la présence de pyridine et de méthanol. La méthode potentiométrique permet seule d'apprécier avec précision la fin du virage (utilisation d'un œil électronique) ; en effet une teinte jaune gênante succède à la décoloration de l'iode.

Le dosage de l'eau dans les solides ne nécessite pas la mise en solution alcoolique préalable. Les phases solides insolubles sont, préalablement, finement broyées au mortier.

Précision : un demi pour cent.

b') Dosage de l'eau totale

Les corps observés au cours de ce travail ne contenant pas d'hydrogène autrement que sous la forme H_2O ou OH^- , il nous est donc possible de faire un dosage de l'eau totale, en détruisant le corps par chauffage, et en entraînant les gaz par un courant d'azote ou d'oxygène desséché, à travers des tubes absorbeurs remplis d'anhydride phosphorique, mêlé à de la laine de verre, et possédant un robinet à chaque extrémité.

c) Dosage de l'azote total. Méthode Dewarda (38)

On réduit l'azote du corps à doser, sous quelque forme qu'il soit, à l'état d'ammoniac, par l'hydrogène naissant résultant de l'action, de la soude concentrée sur l'alliage DEWARDA. On distille cet ammoniac dans une quantité connue d'acide sulfurique titré dont on dose le reste en retour.

L'azote à doser doit être introduit en solution. Nous avons donc préalablement dissous les phases insolubles dans l'acide sulfurique concentré (18N), que nous neutralisons ultérieurement avec de la soude et évaporé les solutions alcooliques après les avoir additionnées d'eau.

APPAREILLAGE.

L'appareil utilisé, entièrement monté avec rodages, est représenté fig. 2. On remarque que la boule qui surmonte le ballon et le réfrigérant à air, empêche tout entraînement de soude, et que la fiole de FRESenius permet une absorption complète de l'ammoniac distillée. L'acide sulfurique étant très dilué en fin d'opération, un dosage colo-

rimétrie est trop imprécis ; aussi avons-nous eu recours à un pH mètre BIOLYON.

Précision : un pour cent.

c') Dosage de l'azote nitrique (Absorption de l'ultraviolet par des solutions aqueuses)

Il est indiqué dans les manuels d'analyse minérale quantitative (38) que le π . d'absorption dû à l'ion NO_3^- , et ayant son maximum à $3\,002 - 3\,005 \text{ \AA}$, convient parfaitement à l'analyse quantitative de l'azote nitrique. Les techniques opératoires sont décrites dans le livre de BERL (41).

APPAREILLAGE.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre OPTICA, fonctionnant en double faisceau avec enregistreur, et présentant une correction de fente commandée automatiquement par la longueur d'onde utilisée. La source est une lampe à hydrogène.

MODE OPERATOIRE.

Ce dosage quantitatif ne s'applique qu'aux phases solubles dans l'eau. La dilution est choisie de façon que l'absorption ne soit ni trop faible ni trop forte (échelle de densité optique comprise entre 0,35 et 0,70). Le réglage du 100 % est effectué avant chaque mesure, en emplissant les deux cuves d'eau. Cette précaution permet ainsi de tenir compte des dérives lentes de l'électronique.

Nous avons construit une courbe d'étalonnage en diluant le nitrate hexahydraté dans l'eau. Nous représentons cette courbe graphique 0. On voit que l'on peut l'assimiler à une droite, avec une très bonne approximation : c'est la preuve que la loi de BEER-LAMBERT est bien suivie.

Précision : un pour cent.

III . — Analyse des structures

a) Techniques basées sur l'emploi des rayons X

RAPPEL TRÈS SUCCINCT DES PRINCIPES.

1) diagrammes de diffraction des poudres cristallines méthode (DEBYE SCHAERER 1931). A chaque plan réticulaire hkl, correspond un cône de rayons diffractés par les petits cristaux, pour lesquels

l'orientation du plan en question par rapport au rayon incident correspond à l'angle θ_{hkl} , défini par la loi de BRAGG

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Il nous faut bien remarquer qu'un diagramme DEBYE SCHERRER ne sera vraiment caractéristique d'une structure donnée que si l'orientation des petits cristaux constituant l'échantillon est tout à fait arbitraire.

2) diagrammes de diffraction des cristaux uniques.

a) méthode du cristal tournant (34). Soit un cristal oscillant autour d'un axe de zone (uvw), le long duquel la périodicité est L , et un faisceau monochromatique de rayons X normal à cet axe, irradiant ce monocristal. A chaque valeur de μ telle que $n \lambda = L \sin \mu$ correspondront les diverses strates horizontales, intersections des cônes de révolution d'axe (uvw) et d'angle $\pi/2 - \mu$ avec le film cylindrique coaxial (cf photographie 4). La strate équatoriale correspond à la famille de plans réticulaires passant par cet axe de zone.

Montage de WEISSENBERG (35) : si la symétrie du système cristallin étudié est basse, les diagrammes de cristal tournant ont des strates comportant un très grand nombre de taches, même si on limite la rotation du cristal à de faibles oscillations autour d'une direction fixe. WEISSENBERG étudie le diagramme strate par strate : il en isole une seule à l'aide d'une cache cylindrique coaxial à la chambre, et l'étale sur tout le plan du film grâce à un mouvement de translation de la chambre proportionnel à la rotation du cristal (cf photographie 5). Ce procédé présente l'avantage de clarifier le diagramme d'une part, et de repérer directement l'angle de rotation du cristal correspondant à une tache déterminée d'autre part.

b) Méthode de LAUE (39). On envoie un rayonnement X polychromatique sur le monocristal immobile. Chaque plan réticulaire du cristal trouvera donc, dans le rayonnement, une longueur d'onde pour laquelle il sera en position de réflexion. Nous avons utilisé cette méthode pour préciser la présence éventuelle de plans de symétrie.

APPAREILLAGES.

Nous avons utilisé pour ces différentes techniques trois ensembles :

1^{er} ENSEMBLE : DICTYOBLOC CGR (COMPTEUR)

- générateur CGR tube scellé cuivre ou molybdène
- monochromateur μ à lame courbe système GUINIER
- goniomètre BERTHOLD Photographie 1
- compteur C semi-proportionnel IZIO à remplissage xénon-alcool
- rack d'amplification et enregistreur MECL.

CONDITIONS D'EMPLOI :

a) Méthode DEBYE SCHERRER. Echantillon : poudre soigneusement tassée dans le porte-échantillon P représenté fig. 3.

b) Méthode du monocristal. Le monocristal est fixé sur le support de façon qu'un axe de zone (uvw) coïncide avec l'axe du goniomètre. Il nous sera alors possible d'étudier de façon précise l'une ou l'autre des taches de la strate équatoriale. Pour ce faire, on place le compteur sur la direction définie par la relation de BRAGG, puis on amène le cristal en position de diffraction en faisant tourner la platine du porte échantillon. Ce réglage très délicat, est possible grâce à la molette M qui engrène la platine, par l'intermédiaire d'une vis tangente très démultipliée.

2^e ENSEMBLE : PHOTOGRAPHIQUE.

— tube scellé CGR cuivre avec alimentation à tension redressée
— banc d'optique BEAUDOUIN muni d'une lunette de visée sur lequel s'adapte l'une ou l'autre des deux chambres suivantes :

— chambre A. BEAUDOUIN diamètre 76,4 mm — format du film 100×240

— chambre B. BEAUDOUIN diamètre 152,8 mm — format du film 35×480

— moteur auxiliaire pour la rotation de l'échantillon.

CONDITIONS D'EMPLOI.

a) Méthode DEBYE SCHERRER ; Echantillon : poudre soigneusement tassée dans un petit tube en pyrex très fin de diamètre intérieur 3/10 mm, Chambre B.

b) Méthode du cristal tournant. Echantillon : monocristal. Porte échantillon tête goniométrique BEAUDOUIN. Les cristaux à étudier se présentent sous la forme de bâtonnets. L'étude de l'axe de zone parallèle à l'axe du bâtonnet ne présente pas de difficultés. Pour pouvoir étudier les autres axes, nous avons dû faire réaliser la petite pièce dessinée fig. 4. Chambre A.

c) Méthode de LAUE. Echantillon et porte échantillon : *id* b) Tension 25kv Intensité 8mA. Nous favorisons ainsi le fond continu du spectre d'émission par rapport aux raies caractéristiques. Chambre A.

3^e ENSEMBLE : PHOTOGRAPHIQUE.

— générateur

— chambre de WEISSENBERG ENRAF NONIUS diamètre 57,1 mm.

Le monocristal est collé sur une fine baguette de pyrex qui est elle-même fixée sur la tête gonométrique.

Dilatations différentielles d'un monocristal cf chapitre IV.

b) Techniques basées sur la spectrophotométrie

1) *Infra rouge (absorption par poudre)*

LECOMTE et DUVAL (40) montrent la nécessité d'utiliser la méthode d'absorption par les poudres, lorsque le composé étudié présente plusieurs degrés d'hydratation ; c'est le cas des nitrates de nickel. Les différences techniques sont décrites par BERL (41).

Appareil. Spectrophotomètre à double faisceau PERKIN ELMER.

Mode opératoire.

— Echantillon : poudre à étudier enrobée de vaseline fluorée, sous une épaisseur de quelques dixièmes de millimètres entre deux plaques de fluorure de calcium.

— Caractéristiques : intensité du filament de la source 0,3 A. Nous n'avons pu utiliser de prisme en fluorure de sodium, mais en adoptant le maximum de résolution (927). Domaine spectral étudié : 2,5 à 15 μ soit 4 000 à 600 cm^{-1} .

2) *Ultraviolet (réflexion sur poudres)*

Pour la même raison, il est indispensable d'opérer sur le solide lui-même. On peut opérer soit par absorption à travers des lames de monocristal (42) soit par réflexion sur poudres. Nous avons utilisé cette seconde technique, plus simple.

Appareil : Spectrophotomètre OPTICA, utilisé en simple faisceau.

Mode opératoire : Source : lampe à hydrogène.

Domaine spectral étudié. Malgré une ouverture maximum de la fente, nous n'avons pu obtenir une intensité réfléchie suffisante pour étudier l'ultraviolet lointain. Nous nous sommes donc contentés du domaine 3 400-4 500 Å qui, pour être très restreint, nous a tout de même donné des résultats intéressants.

Corps témoin utilisé : pièce en aluminium poli ou gel de silice ne présentant aucune absorption dans cette région.

Nous avons comparé les résultats avec les spectres obtenus par les solutions dans l'eau et l'alcool anhydre (du moins pour les poudres qui sont solubles), le spectrophotomètre étant alors utilisé en double faisceau (cf dosage de l'azote nitrique).

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU NITRATE DE NICKEL HEXAHYDRATE RENSEIGNEMENTS APPORTÉS SUR LA STRUCTURE

Plan :

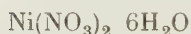
- I. — Etude de la matière première.
- II. — Recristallisation. Examen microscopique. Clivage.
- III. — Etude de la structure par les rayons X :
 - a) Etude de la poudre.
 - b) Etude de monocristal — détermination de la maille.
 - c) Vérifications relatives à la maille.
 - d) Dilatations linéaires du monocristal.
- III'. — Renseignements apportés par la spectrophotométrie UV-IR.
- IV. — Etude de la destruction de la structure suivie aux R. X.
- V. — Conclusions.

I. — Matière première. Composition chimique exacte. Comportement en fonction des conditions climatiques.

a) Matière première utilisée

Nous avons utilisé le nitrate de nickel hexahydraté de RHONE-POULENC vendu dans le commerce sous la dénomination RP, dont la composition chimique indiquée est la suivante :

Formule :



Masse moléculaire : 290, 8

Ni : 20,2 % H_2O : 37,2 %

Total des impuretés 0,132 %

b) Composition chimique exacte

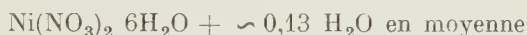
— Dosage électrolytique du nickel :

Poids de l'échantillon	Pourcentage de nickel	
0,7200 g	19,986 %	moyenne : 20,04 %
0,7482 g	20,014 %	
0,6567 g	20,087 %	

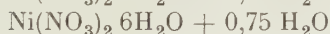
— Dosage de l'eau par la méthode de FISCHER. Les échantillons sont constitués de monocristaux dont le poids varie entre 10 et 20 mg.

• Résultats en % d'eau : 36,9 — 37,8 — 36,7 — 37,6 — 36,9 — 37 — 40,6 — 40 — 37,3 — 40,6 Moyenne : 38,15 %.

Nous pouvons donc en tirer les conclusions suivantes : le produit commercial RP contient un excédent d'eau puisque le pourcentage de nickel est nettement inférieur à 20,2 % et que le pourcentage d'eau est en moyenne supérieur à 37,2 %. On peut aisément en déduire l'excédent d'eau de la valeur du pourcentage de nickel (20,04 %) 0,8 % du poids du corps, or cette valeur représente une moyenne ; en effet la proportion d'eau supplémentaire est très variable d'un monocristal à l'autre. On doit donc finalement écrire la formule du corps que nous étudions sous la forme suivante :



mais les monocristaux d'une dizaine de mg ont des formules comprises entre les deux extréma suivants :



Ces différences de composition par rapport à la formule stœchiométrique, variables d'un cristal à l'autre, ont déjà été mises en évidence par JAFFRAY et RODIER (17) qui utilisaient le dosage du nickel par la diméthylglyoxine, mais ces auteurs n'ont pas chiffré ces écarts. La thermogravimétrie en chauffage lent (chapitre V) viendra d'ailleurs confirmer ces conclusions, en effet le diagramme mettra en évidence un premier départ d'eau correspondant sensiblement à cet excédent.

c) Comportement en fonction des conditions climatiques

Ainsi que TUPPUTI (7) l'avait déjà fait remarquer nous avons vérifié que ce sel était déliquescent ou efflorescent suivant les conditions atmosphériques.

Sur un échantillon de 1 g, nous observons une perte de poids de 0,3 % par temps sec et un gain de poids pouvant aller jusqu'à la liquéfaction des cristaux dans leur eau par temps chaud et humide persistant ; la quantité d'eau absorbable par les cristaux avant leur liquéfaction est de 4 % environ. Le phénomène est réversible tant que le sel n'est pas liquéfié. Il nous faut donc remarquer que la quantité d'eau perdue par temps sec (0,3 %) ne représente qu'une partie de l'excédent d'eau existant dans le sel initial (0,8 %).

II. — Recristallisation de la matière première. Examen microscopique des cristaux obtenus. Clivage

Bien que les cristaux de 10 à 20 mg que contient le produit commercial soient des monocristaux (ainsi qu'en témoigne l'extinction complète de la lumière polarisée) nous avons effectué une recristallisation dans le but d'obtenir une cristallisation aussi parfaite que possible.

a) Recristallisation par refroidissement

Nous saturons une solution de nitrate à 50°C, la filtrons, bouchons le flacon et laissons refroidir lentement dans un vase calorifugé. Nous obtenons une cristallisation sous forme d'aiguilles plates. La section droite de ces aiguilles présente des angles constants, à défaut des rapports des côtés. Nous avons représenté cette section fig. 5.

b) Recristallisation par évaporation

Nous avons opéré de deux façons :

1) Nous saturons presque une solution de nitrate à la température ambiante, puis nous ajoutons des petits germes l'un après l'autre jusqu'à ce qu'ils aient fini de se dissoudre. Le dernier germe non dissous sert de base à un bloc cristallin unique duquel il est aisé de séparer quelques monocristaux présentant la forme des plaquettes dessinées fig. 6.

2) Nous déposons une goutte de solution saturée sur la platine du microscope et observons l'apparition des cristaux lorsque l'évaporation se produit par la surface de la goutte. Nous observons à l'intérieur d'une même goutte : de longs prismes aiguilles et des prismes obliques en forme de plaquettes dessinées fig. 6 posés à plat sur leur plus grande face dont l'angle mesure $78^{\circ}40'$ et des macles plates de formes plus ou moins complexes mais dont le contour présente un centre de symétrie.

La déliquescence qui émousse très rapidement les arêtes des cristaux nous a empêché de faire d'autres mesures précises d'angles que celles que nous avons indiqué.

c) Conclusions

Il semble donc qu'il n'y ait qu'une seule variété cristalline de nitrate de nickel hexahydraté. En effet, les aiguilles plates représentent cer-

tainement les cristaux lamellaires décrits par MARIGNAC (14) alors que l'angle de $78^{\circ}40'$ correspond à l'angle β de la variété monoclinique décrite par cet auteur. Nous n'avons, quant à nous, jamais observé à l'œil ou au microscope des prismes qui présentent la symétrie monoclinique. Le seul élément de symétrie qui apparaisse sur les divers monocristaux observés est un centre de symétrie et nous pouvons conclure que le nitrate de nickel hexahydraté semble donc bien cristalliser dans le système triclinique centré.

d) Clivage

Le clivage est extrêmement facile seulement suivant une direction de plan à savoir la petite face des aiguilles dessinées fig. 5, tandis que dans les autres directions, au contraire, le clivage est difficile.

III. — Etude de la structure par les rayons X

a) Etude de la poudre (Méthode Debye Scherrer)

Les raies de DEBYE (donc les distances réticulaires) des cristaux du nitrate, hexahydraté de nickel n'ont été données que par JAFFRAY et RODIER (17) mais d'une façon très incomplète, car ces auteurs disposaient d'une chambre photographique et il leur était dès lors difficile de distinguer les très nombreuses raies faibles. Nous avons donc jugé utile d'en donner la liste complète, d'autant plus que l'intensité des raies varie considérablement avec le broyage ainsi que nous allons l'exposer :

1) Nous avons d'abord utilisé le premier ensemble (dioctyobloc C. G. R.) où la poudre est tassée dans le porte-échantillon dessiné fig. 3. Nous avons exécuté deux séries d'expériences :

- poudre broyée avec soin dans un mortier,
- poudre broyée mécaniquement pendant deux heures.

Les résultats sont consignés dans le tableau I. L'unité d'intensité est relative. Le chiffre indiqué dans le tableau est proportionnel à la hauteur du pic de l'enregistrement, le coefficient de proportionnalité étant obtenu en attribuant la valeur de 100 au pic $11^{\circ}50'$; dans ces conditions le fond continu a pour valeur : 4,5-5,5. On doit de plus, remarquer que les valeurs de l'intensité peuvent varier pratiquement $\pm 10\%$ d'une expérience à l'autre, par suite des conditions de réglage notamment ; il ne faut donc pas attacher d'importance à de petites variations d'intensité.

Compte tenu de ces remarques, comparons les résultats des colonnes 3 et 4 du tableau I. Nous observons qu'en passant du broyage mécanique très poussé au broyage manuel, les raies ne subissent aucun changement de position et pratiquement pas de changements d'intensité sauf pour les neuf harmoniques d'une même famille de plans (soulignés) qui sont multipliés par un facteur voisin de 10 et deviennent ainsi les raies de beaucoup les plus importantes du diagramme, du moins pour les harmoniques pairs (cf. photo 2). Nous exploiterons cette importante observation au paragraphe V du présent chapitre.

2) Nous avons ensuite utilisé le deuxième ensemble (chambre photographique Beaudoin) où la poudre est tassée dans un petit tube très fin en pyrex. Nous avons aussi exécuté les deux séries d'expériences du paragraphe précédent :

- poudre broyée dans un mortier (photo *a*),
- poudre broyée mécaniquement pendant deux heures (photo 3 *b*).

Les diagrammes résultants sont visibles photo 3 *a* et *b*.

Nous remarquons que la position et l'intensité des raies sont les mêmes dans les deux cas et que le diagramme s'apparente de très près à celui obtenu par comptage dans le cas du broyage mécanique très poussé (afin de faciliter la comparaison nous avons repéré sur les photographies 3 *a* et 3 *b* les positions de quelques raies). La seule différence entre les deux diagrammes réside dans le fait que les raies 3 *a* sont ponctuées alors que les raies 3 *b* sont continues. Or on sait que l'allure ponctuée des raies est due à une trop grosse dimension des particules cristallines. Sans effectuer de calcul complet (45) nous pouvons en déduire les deux résultats suivants :

- le broyage manuel au mortier conduit à des cristallites dont le diamètre moyen doit être de l'ordre de 1 à 10 microns,
- le broyage mécanique très poussé (2 heures) conduit à des cristallites dont le diamètre moyen doit être nettement inférieur à 1 micron.

b) Etude du monocristal. Détermination de la maille

1) Détermination de la maille

Nous avons utilisé la méthode du cristal oscillant pour déterminer les axes de zones. On est certain que l'axe de la chambre (axe d'oscillation du cristal) coïncide avec un axe de zone lorsque les taches s'alignent bien sur des strates comme sur la photographie 4. On en déduit alors la distance de répétition L (dimension de la maille le long de cet axe) de la formule suivante (cf. chapitre III) : $n\lambda = L \sin \mu_n$

pour la strate 1, nous avons $L = \lambda / \sin \mu_1$ avec $\operatorname{tg} \mu_1 = d_1/R$
 pour la strate 2, nous avons $L = 2 \lambda / \sin \mu_2$ avec $\operatorname{tg} \mu_2 = d_2/R$
 (cf. photographique 4), R représente le rayon de la chambre.

— Nous avons commencé par faire osciller le cristal autour de la direction d'allongement des aiguilles et des plaquettes (l'axe z de la fig. 6). Cette direction est bien celle d'un axe de zone que nous appelons (100). La distance L calculée d'après les deux premières strates est :

$$\begin{array}{l} \text{axe (100)} \quad L_1 = 5,8 \text{ \AA} \\ \quad \quad \quad L_2 = 5,7 \text{ \AA} \end{array}$$

— Nous avons ensuite exploré le plan de la plaquette (plan yz de la fig. 6) qui est aussi le plan de la plus grande face des aiguilles : nous avons trouvé dans ce plan un axe de zone que nous appelons (010) faisant un angle de $78^\circ 40'$ avec le précédent. La distance L' calculée d'après les trois premières strates est :

$$\begin{array}{l} \text{axe (010)} \quad L_1 = 11,9 \text{ \AA} \\ \quad \quad \quad L_2 = 11,7 \text{ \AA} \\ \quad \quad \quad L_3 = 11,7 \text{ \AA} \end{array}$$

Nous remarquons que cet axe de zone est parallèle à l'arête qui limite la face des plaquettes (cf. fig. 6).

— Nous avons enfin exploré le plan des petites faces des aiguilles et des plaquettes (plan xz de la fig. 6). Nous y avons également trouvé un axe de zone que nous appelons (001) faisant l'angle de $100^\circ 30'$ avec l'axe d'allongement (100). Le cliché est reproduit photographie 4. La distance L'' calculée d'après les trois premières strates est :

$$\begin{array}{l} \text{axe (001)} \quad L_1 = 7,70 \text{ \AA} \\ \quad \quad \quad L_2 = 7,60 \text{ \AA} \\ \quad \quad \quad L_3 = 7,65 \text{ \AA} \end{array}$$

La disposition de ces trois axes par rapport à la forme extérieure du cristal est représentée fig. 7.

Nous connaissons donc maintenant une maille triclinique (schématisée fig. 7) du cristal ; il nous reste à déterminer si cette maille est la plus simple d'une part et d'autre part à effectuer les vérifications relatives à la densité, au diagramme de raies et en profiter pour essayer d'améliorer la précision de la maille (longueurs et angles sont donnés pour l'instant avec une erreur possible de $\pm 1\%$).

2) Recherche d'une éventuelle maille plus simple

MARIGNAC (14) a observé une variété de cristaux de nitrate de nickel hexahydraté monoclinique ; or bien que nous n'ayons jamais

observé la symétrie monoclinique sur les cristaux examinés au microscope (cf. II) nous avons systématiquement cherché d'autres axes de zone importants en explorant les plans de 15° en 15° par la méthode du cristal oscillant, puis nous avons fait osciller le cristal autour de directions orthogonales aux plans de la maille : ces directions ne sont pas celles d'axes de zones. Enfin, nous avons pris des diagrammes de LAVE, le cristal étant orienté de façon que l'un des axes de zone soit coaxial à la chambre : le manque de symétrie des clichés nous indique l'absence de plans de symétrie orthogonaux à ces axes. Force nous a donc été de conclure que la maille la plus simple est bien la maille triclinique représentée fig. 7.

3) Figures de diffraction du monocristal : diagrammes de WEISSENBERG

En observant la photographie 4, on se rend compte de la difficulté d'exploiter un cliché de cristal oscillant lorsque la symétrie est si basse et l'on conclut à la nécessité d'étaler ces nombreuses taches, strate par strate, au moyen de diagrammes de WEISSENBERG.

Pour qu'un diagramme de WEISSENBERG soit vraiment caractéristique de la structure, il ne faut pas que l'absorption, qui dépend de la direction, compte tenu de la forme du cristal, soit trop importante.

Or l'absorption est donnée par la formule (46) : $I/I_0 = e^{-\mu \rho x}$ où x est l'épaisseur en cm, ρ la masse spécifique en g cm^3 et μ le coefficient massique d'absorption.

$$\mu = \frac{x_1 \mu_1 + \dots + x_n \mu_n}{100}$$

Pour le nitrate de nickel hexahydraté : $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$

Ni	$x_1 = 20 \%$	$\mu_1 = 48$	
N	$x_2 = 10 \%$	$\mu_2 = 7,4$	d'où $\mu = 17,7$
O	$x_3 = 66 \%$	$\mu_3 = 11,2$	
H	$x_4 = 4 \%$	$\mu_4 = 0,48$	d'où $I/I_0 = e^{-35,4x}$

On en déduit facilement que pour avoir $I/I_0 > 60 \%$, on doit avoir $x < 1,5$ dixièmes de mm.

Nous utiliserons donc des monocristaux ayant leur plus grande dimension de l'ordre de 2 dixièmes de mm et ayant une forme la plus cubique possible. Les variations dues à l'absorption seront alors faibles. L'influence des facteurs de polarisation et de LORENTZ est calculable.

Nous reproduisons photographie 5 le cliché de WEISSENBERG correspondant à la strate équatoriale du cliché de cristal tournant

suivant l'axe (100). Les taches de ce cliché représentant donc les distances réticulaires d_{okl} .

Observons la famille OkO dont nous avons numéroté les onze premiers harmoniques sur la photographie 5 (les taches comprises entre 1 et 2, entre 3 et 4 correspondent à la radiation K β qui n'a pas été filtrée). C'est la famille dont nous avons signalé le renforcement considérable au paragraphe *a* (cf. tableau I). Dans le cas présent nous constatons que les taches de cette famille ne sont pas plus intenses que les autres. La tache la plus intense semble être celle que nous appelons X. Nous pouvons avoir l'angle de diffraction correspondant à cette tache en divisant d par $2R$ (le diamètre de la chambre) mais il est plus précis de passer par l'harmonique 5 et d'obtenir l'angle correspondant en divisant D par $2R$. Le calcul nous indique que cette tache correspond à l'angle de diffraction de $11^{\circ}50'$.

c) Vérifications de la maille

1) Vérification relative au diagramme de poudre

Connaissant les trois angles et les trois longueurs de la maille triclinique, il est aisé d'obtenir l'équation d'un plan réticulaire hkl et d'en déduire sa distance à l'origine de la maille d_{hkl} que nous comparerons aux distances réticulaires mesurées d'après le diagramme de poudre. Si abc sont les trois côtés de la maille et α, β, γ , les trois angles l'expression finale est la suivante :

$$d_{hkl} = \frac{\begin{vmatrix} h/a & \cos \gamma & \cos \beta \\ k/b & 1 & \cos \alpha \\ l/c & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + k \begin{vmatrix} 1 & h/a \cos \alpha \\ \cos \gamma & k/b \cos \alpha \end{vmatrix} + l \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma h/a \\ \cos \gamma & 1 & k/b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}}$$

N'ayant pas eu la possibilité d'utiliser une machine électronique nécessaire pour ces calculs, nous avons exécuté une série d'épures de géométrie descriptive à grande échelle : 20 mm/Å dans lesquelles nous amenons les familles de plans réticulaires verticales ou debout en effectuant des changements de plans horizontaux et frontaux de projection. Il n'y a plus alors qu'à lire sur l'épure les distances réticulaires de la famille de plans.

Cette méthode nous a en outre permis d'effectuer de légères retouches sur des épures préliminaires ($\pm 0^{\circ}30$, $\pm 0,1$ Å) pour améliorer la précision. En effet, connaissant avec une précision d'au moins 0,5 % les valeurs des distances réticulaires d'après le diagramme de raies, nous avons obtenu en examinant les toutes premières valeurs un supplément de précision sur les angles et les distances, ce qui nous permet de définir la maille suivante :

		$a = 5,70$ Å
		$b = 11,91$ Å
		$c = 7,65$ Å
Précision $\pm 0,03$ Å	maille	$\alpha = 111^{\circ}$
" " " $\pm 10'$	triclinique	$\beta = 100^{\circ}30'$
		$\gamma = 78^{\circ}40'$

L'accord entre les épures et de diagramme de poudre est alors excellent à condition de se limiter aux vingt-cinq premières raies. Ensuite les distances réticulaires deviennent trop faibles pour espérer une bonne précision de l'épure.

Nous avons pu ainsi assigner les indices aux raies du diagramme de poudres (cf tableau 1). Les diagrammes de Weissenberg permettent, soit de vérifier cette indexation, soit d'indexer les raies correspondant à des distances réticulaires plus faibles. En effet, en traçant les réseaux de courbes que nous avons reproduit photographie 5b (47) il devient très facile d'attribuer un indice à chaque tache : il s'agit (du même cliché que la photographie 5a, les obliques tracées à partir de b et b' représentent les plans OkO (axe [010]) l'oblique tracée à partir de c représente les plans 00l (axe [001]). L'angle des deux axes (010) et (001) étant obtu (cf fig 7), le secteur cb correspond aux indices positifs et le secteur bc aux indices négatifs. Par exemple, indexons le point X dont nous avons mesuré l'angle de diffraction au paragraphe b, soit $11^{\circ}50'$: on voit que le point X est situé à l'intersection de la première courbe de l'axe OkO et de la deuxième courbe de l'axe 00l et dans le secteur des indices négatifs : son indice est donc $0\bar{1}2$. Nous vérifions bien sur le tableau 1 que les épures nous avaient permis d'attribuer cet indice à la raie $11^{\circ}50'$.

REMARQUE : L'examen de la photographie 5b nous montre qu'il n'y a pas d'extinctions systématiques. Les quelques taches manquantes aux croisements des courbes sont accidentelles et très peu nombreuses. Ceci nous donne une confirmation de plus de la basse symétrie du système de cristallisation : en effet une maille monoclinique contenant deux molécules donnerait très vraisemblablement lieu à ses extinctions systématiques.

2) Vérification relative à la masse spécifique

Le volume de la maille triclinique précédemment décrite est de $462,4 \text{ \AA}^3$.

La masse de deux molécules est $581,6 \text{ g}$. La densité calculée sera

$$\text{donc} \quad \frac{581,6 \times 10^{24}}{6,023 \cdot 10^{25} \times 462,4} \text{ g/cm}^3$$

densité calculée $2,085 \text{ g/cm}^3$.

Densité mesurée : $1,993$ () ; $2,002$ () ; $2,05$ ().

L'accord est donc très satisfaisant. Nous en déduisons donc : la maille contient deux molécules.

d) Etude des dilatations linéaires du monocristal

Etant donnée la forme en aiguille des cristaux, il nous a semblé particulièrement simple et intéressant d'étudier la dilatation linéaire suivant la direction normale à chacune des deux faces de l'aiguille.

Nous effectuons les expériences avec le premier ensemble (dictyobloc CGR). Nous fixons le monocristal bien vertical sur le porte échantillon puis, pour étudier la dilatation le long de la normale à un plan OkO ou OOL :

— nous plaçons le compteur sous l'angle de réflexion voulue et grâce à la molette M (photographie I) nous amenons la face désirée en position de réflexion.

— nous prenons une fente de compteur très fine ($0,5 \text{ mm}$) de façon qu'elle encadre exactement le maximum de la raie (schéma fig. 8).

— nous laissons l'échantillon immobile et envoyons sur le cristal un faible courant d'air tiède, qui produit en quelques minutes une augmentation de la température de l'ordre de 25°C (la température passe de 20°C à 45°C).

Si la moindre dilatation se produit suivant la normale au plan étudié, la distance réticulaire variera de Δd (positif), et l'angle de réflexion subira une variation $\Delta \theta$ (négatif). Le maximum de la raie se déplaçant, le nombre d'impulsions par seconde diminuera considérablement (cf fig. 8). En déplaçant le bras du compteur de l'angle $\Delta \theta$, nous retrouvons d'ailleurs le nombre d'impulsions par seconde, correspondant à la position première de la raie. On peut donc ainsi mesurer $\Delta \theta$ et en différenciant la relation de BRAGG, on en déduit immédiatement :

$$\frac{\Delta d}{d} = - \cotg \theta \times \Delta \theta.$$

PRÉCISION ESCOMPTÉE : un degré θ correspond à une longueur de 10 mm au niveau de la fente du compteur ; la largeur de la fente (0,5 mm) correspond donc à 3 minutes de degré. L'expérience prouve que l'on repère déjà nettement un déplacement du maximum de la raie de 1 minute.

1) *Dilatation suivant la normale au plan [001] [100]* (fig. 7), c'est-à-dire la petite face des aiguilles ou le plan xz de la fig. 6. Nous avons mesuré $\Delta \theta$ pour différents harmoniques.

Harmoniques	θ degrés	$\Delta \theta$ minutes degré	$\Delta \theta$ radians	$\cotg \theta$	$\frac{\Delta d}{d}$ pour $\Delta t = 25^\circ \text{C}$
3	$12^\circ 10'$	1,5	$0,435 \cdot 10^{-3}$	4,6	$1,97 \cdot 10^{-3}$
4	$16^\circ 20'$	2,5	$0,725 \cdot 10^{-3}$	3,4	$2,46 \cdot 10^{-3}$
8	$34^\circ 20'$	4	$1,16 \cdot 10^{-3}$	1,46	$1,7 \cdot 10^{-3}$

} moyenne
} 2×10^{-3}

Cette dilatation relative étant le fruit d'un réchauffement de 25°C , nous en déduisons le coefficient de dilatation linéaire

$$\lambda = 8 \times 10^{-5} \pm 15 \text{ } ^\circ \text{o}$$

2) *Dilatation suivant la normale au plan [100] [010]* (fig. 7), c'est-à-dire la grande face des aiguilles : plan yz de la fig. 6. Nous n'avons observé aucun déplacement sensible du maximum, même pour l'harmonique 5 qui se situe à 33° .

On en déduit donc $\Delta \theta < 0,5'$ c'est-à-dire $\lambda < 10^{-5}$.

Conclusion.

Nous observerons donc une dilatation très inégale suivant les normales aux deux faces de l'aiguille. La dilatation suivant la normale à la petite face est dix fois plus grande que suivant la normale à la grande face. Ces résultats ont été schématisés fig. 9.

III'. — Renseignements donnés sur la structure par la spectrophotométrie ultraviolet et infrarouge

La spectrophotométrie ultraviolet par réflexion sur poudre nous a permis de mettre en évidence la bande d'absorption à $3\,900 \text{ \AA}$ (cf chapitre VI) caractéristique de l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$. Cet ion se trouve bien dans le cristal ainsi que l'on pouvait s'y attendre.

La spectrophotométrie infrarouge par absorption sur poudre nous permettra de conclure (cf chapitre VI) que le nitrate de nickel hexa-

hydraté est caractérisé par la présence de nombreux ponts hydrogène, tant entre les molécules d'eau, que entre une molécule d'eau et un oxygène de NO_3^- .

IV. — Etude de la destruction de la structure du nitrate de nickel hexahydrate (suivie aux rayons X)

On peut espérer que l'étude de la destruction ménagée de la structure d'un sel cristallisé, pourrait nous donner un complément d'informations sur la structure elle-même. En ce qui concerne le nitrate de nickel hexahydraté, un traitement par air sec suffit pour provoquer des modifications importantes dans l'organisation du cristal.

a) Observation visuelle de la destruction des monocristaux

La déshydratation du cristal permet de discerner trois étapes :

1) Perte de poids de 1 ‰ à 1 % suivant les cristaux sans aucune modification de l'aspect du cristal, qui reste transparent avec sa belle couleur vert émeraude. Les expériences ont été faites avec des échantillons de 20 à 60 mg pesés au 1/100 mg, ou avec des échantillons pesant 1 g, et groupant alors de nombreux cristaux. Les résultats sont moins dispersés avec ces derniers.

2) Le cristal se trouble, tout en conservant sa forme extérieure, tant que la perte de poids ne dépasse pas 4 %. Ce stade semble encore réversible pour l'œil humain : en effet, si on laisse le cristal dans l'air ambiant durant plusieurs heures, il redevient transparent en absorbant l'humidité de l'air, et comme la forme extérieure n'a pas changé, il semble à l'œil que l'on ait retrouvé le cristal primitif.

3) Lorsque la perte de poids dépasse 4 % le cristal se détruit complètement : les aiguilles se courbent et se cassent en de nombreux petits cristaux. Ce stade n'est évidemment pas réversible.

b) Destruction de la structure suivie par la diffraction des rayons X

1) *Etude de la destruction de la poudre cristalline, broyée manuellement, par soufflage d'air sec à 18°C.*

Nous nous sommes servis du premier ensemble (dictyobloc C.G.R.). La poudre est tassée dans le porte échantillon (fig. 3) et nous avons pu enregistrer sept fois au cours de l'expérience qui a duré quatre heures, les raies les plus caractéristiques du diagramme. Les résultats sont consignés sur le graphique I.

L'examen de ce graphique nous montre que, après environ 45 minutes, la destruction du nitrate hexahydraté ainsi que l'apparition du nitrate tétrahydraté sont sensiblement proportionnelles au temps. Mais le comportement des raies correspondant à la famille OkO, (famille soulignée dans le tableau I) étudiée d'après ses harmoniques, 2, 3 et 4 est tout à fait surprenant : en effet, après avoir perdu soixante quinze pour cent de leur intensité pendant les quarante cinq premières minutes de la décomposition ces raies repassent par un maximum, au moment où la destruction du nitrate hexahydraté est effectuée à plus de cinquante pour cent.

2) *Etude de la destruction d'un monocristal par soufflage d'air sec à 45°C.*

L'expérience dure également quatre heures et s'effectue à l'aide du même appareillage que la précédente. Le cristal aiguille est placé verticalement dans l'axe du goniomètre. Dans ce cas, nous ne pouvons suivre que les raies Okl du nitrate hexahydraté et il est impossible de suivre l'apparition du nitrate tétrahydraté (nous avons adjoint un cristal témoin permettant de suivre la perte de poids).

Néanmoins, le phénomène présente la même allure que dans le cas précédent : l'ensemble des raies décroît de façon continue, mais plus rapide, à l'exception des harmoniques OkO. En effet, ils perdent soixante % de leur intensité dans la première demie-heure de décomposition, alors que la perte de poids est de 0,3 % seulement ; puis l'intensité reste sensiblement constante durant trois heures, pour repasser ensuite par un maximum peu marqué (50 % de la valeur primitive). A ce stade de la désagrégation la perte de poids est de 4 % environ.

3) *Comparaison des résultats.*

Nous notons que la destruction du monocristal, pour une durée identique, nécessite de l'air sec à 45°C, alors qu'il suffit d'air sec à 18°C pour la poudre broyée manuellement (diamètre moyen : un à dix microns cf III). Nous remarquons ensuite le comportement singulier des raies OkO dans l'un et l'autre cas.

V. — Conclusions

a) **La maille du nitrate de nickel hexahydraté**

Il ressort de cette étude que la maille cristalline du nitrate hexahydraté est la suivante :

Maille triclinique	a = 5,70 ± 0,03 Å	α = 111° ± 15'
Très probablement centrée	b = 11,91 ± 0,03 Å	β = 100°30 ± 15'
2 molécules par maille	c = 7,65 ± 0,03 Å	γ = 78°40 ± 15'

On pourra nous objecter que MARIGNAC (14) avait observé en 1876 une variété monoclinique $a : b : c = 0,5834 : 1 : 0,9567 = 101^{\circ}26' (180^{\circ} - 78^{\circ}34')$

Nous pouvons avancer l'une des trois explications suivantes :

1) Il existe une deuxième variété cristalline de nitrate de nickel hexahydraté, mais ceci est peu probable parce que nous avons opéré exactement comme l'indique MARIGNAC. C'est ainsi que les cristaux obtenus, soit par évaporation, soit par refroidissement, cristallisent dans cette variété triclinique dont nous avons défini la maille.

2) MARIGNAC a été victime d'une coïncidence ; en effet, sa maille présente un angle commun avec la notre : $78^{\circ}40'$. De plus nous remarquons que $d_{020} = d_{100}$ (tableau I). La demi-maille est donc tracée sur un prisme droit à base losange, or les harmoniques pairs de la famille OkO sont beaucoup plus forts que les harmoniques impairs ; la forme extérieure des cristaux observés par MARIGNAC en microscopie optique pouvait donc refléter plutôt la demi-maille que la maille et les plans qui limitaient le cristal pouvaient former un tronc de prisme qui était très proche de la symétrie monoclinique.

3) La maille décrite par nous n'est pas la plus simple et le système serait tout de même monoclinique. Cette dernière explication nous semble peu concevable étant données toutes les précautions dont nous nous sommes entourés (cf III).

Remarque relative à la structure du nitrate de cobalt hexahydraté

Les nitrates de nickel et de cobalt hexahydraté sont isomorphes (61). On peut en déduire que de dernier cristallise également dans le système triclinique.

1) Conclusions relatives au comportement de la famille de plans OkO

Le faisceau convergent des faits réunis sur le comportement de cette famille de plans nous conduit à énoncer la propriété suivante :

Parallèlement à cette famille de plans OkO, le cristal montre une cohésion particulièrement forte : les liaisons les plus fortes entre les ions sont certainement orientées parallèlement à ces plans (cette famille correspond à la petite face des aiguilles fig. 5). Seule cette conception permet d'expliquer les résultats obtenus relativement au clivage,

aux dilatations linéaires très inégales, à l'influence du broyage sur les diagrammes de poudres et à la destruction de la structure par déshydratation.

1) *Clivage*

Le clivage s'effectue avec une facilité remarquable parallèlement à ces plans où la cohésion est très forte.

2) *Dilatations linéaires très inégales*

Les vibrations des atomes constituant les ions, dues à l'augmentation de température, ne peuvent se faire dans ces plans où les forces de liaison sont très importantes : elles s'effectuent donc perpendiculairement à ces plans, où nous observons une dilatation linéaire notable (cf fig. 9) : 8×10^{-5} ; alors que la dilatation suivant une direction presque parallèle à ces plans est inférieure à 1×10^{-5} .

3) *Influence du broyage sur les diagrammes de poudres*

Lorsque l'on broie les cristaux dans un mortier, ils se cassent naturellement en plaquettes parallèles à ces plans de grande cohésion. Lorsque ces plaquettes sont empilées dans un petit batonnet de pyrex cylindrique creux, elles se disposent statistiquement suivant toutes les orientations, d'où le seul effet résultant : la ponctuation des raies de la photographie 3 a qui nous apporte la précision suivante : le diamètre moyen des plaquettes est de un à dix microns.

Lorsque ces plaquettes sont tassées dans le porte-échantillon dessiné (fig. 3), elles viennent naturellement se coucher parallèlement au fond de ce porte-échantillon et la fréquence des plans OkO en position de diffraction est augmentée par rapport aux autres familles (ce phénomène est d'ailleurs bien connu des cristallographes (48). L'augmentation considérable des intensités des raies OkO (cf tableau 1 et photographie 2) nous fait préjuger d'un rapport : diamètre des plaquettes, épaisseur des plaquettes de l'ordre de 10. La résistance de ces plaquettes est telle qu'il faut ensuite au moins deux heures d'un broyage mécanique très violent pour les détruire.

4) *Destruction de la structure par déshydratation*

Après le départ de l'eau non stoechiométrique dont nous chercherons à préciser la nature à la fin de ce travail, départ qui s'effectue sans aucune modification de la structure, la destruction semble s'opérer en deux stades.

— à l'échelle des cristallites, la diminution importante de l'intensité des raies OkO , dans la première demi-heure de réaction, s'expliquerait par la destruction des plaquettes de la poudre.

— à l'échelle des ions eux mêmes, le fait que les harmoniques OkO repassent par un maximum lorsque la destruction de la structure du cristal s'accroît, indiquerait que les ions se regroupent dans ces plans de liaisons fortes, d'où ils servent de base à l'édifice de la structure suivante (tétrahydrate).

CHAPITRE V

DESCRIPTION SOMMAIRE DE LA TRANSFORMATION NITRATE DE NICKEL $\longrightarrow$ OXYDE DE NICKEL hexahydraté

DÉTECTION DES PHASES INTERMÉDIAIRES

Plan :

- Analyse thermogravimétrique en chauffage rapide,
- Analyse thermique différentielle,
- Analyse thermogravimétrique en chauffage lent,
- Conclusions provisoires sur la transformation.

I. — Introduction

— Produit initial : nitrate de nickel hexahydraté décrit au chapitre précédent, soit $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \sim 0,13\text{H}_2\text{O}$.

— Produit final : oxyde de nickel NiO + quelques gaz occlus (cf chapitre II).

— Domaines de température utilisés :

	Nitrate hexahydraté $\longrightarrow$ oxyde	
chauffage rapide	20°C	340°C
chauffage lent	20°C	240°C

— Observations visuelles de la transformation.

Chauffage rapide : le nitrate fond à 58°C, mais très vite le départ de l'eau rend la masse pâteuse puis solide avant la fin de la transformation.

Chauffage lent : la transformation a lieu entièrement en phase solide.

REMARQUE GÉNÉRALE :

Par convention :

Chauffage rapide signifie de l'ordre de 100°C par heure (50°C/h à 180°C/h).

Chauffage lent signifie de l'ordre de 10°C par jour (5°C/jour à 15°C/jour).

II. — Analyse thermogravimétrique en chauffage rapide analyse thermique différentielle

Nous avons utilisé pour l'analyse thermogravimétrique en chauffage rapide les deux programmes de chauffe suivants :

Montée linéaire de température 3° par mn, soit 180° par heure, expériences 1, 2, 3.

Montée linéaire de température 1°7 par mn, soit 100° par heure. Les résultats sont consignés dans le tableau II, expérience 4.

Les courbes obtenues sont très semblables et le graphique 2 représente la courbe moyenne (seule la fin de la courbe correspondant au chauffage à 1°7 par mn est légèrement décalée vers les basses températures).

Nous avons utilisé pour l'analyse thermique différentielle un seul programme de chauffe : montée linéaire 1°7 par mn soit 100° par heure. Les résultats sont consignés dans le tableau II. Les courbes ont rigoureusement la même allure.

L'examen du graphique 2 nous montre que, si le pic « a » correspond sans conteste à la fusion (début du pic à 56°), si les pertes de poids EF et GH correspondent à deux transformations endothermiques (pics « e » et « h »), si le palier FG (49,5 % de matière restante) correspond certainement à une phase définie que nous appellerons X, par contre les pseudo paliers BC et DE auxquels correspond le pic très flou $c_1c_2e_0$ sont difficiles à expliquer et proviennent vraisemblablement d'au moins deux transformations simultanées. C'est dans le but d'éclaircir cette partie de la transformation que nous avons entrepris l'analyse thermogravimétrique en chauffage lent.

PRÉCISION :

Analyse thermique différentielle : dispersion ± 1 %. Analyse thermogravimétrique : la comparaison doit se faire sur les trois premières expériences qui correspondent au même programme de chauffe.

Points FGH limitant des paliers bien définis : ± 1 %.

Points ABCDE assez mal définis ± 4 %.

III. — Analyse thermogravimétrique en chauffage lent

Nous avons utilisé pour l'analyse thermogravimétrique en chauffage lent les deux programmes de chauffe suivants :

Montée en température par paliers de 10°C par jour : expériences 1, 2, 3, 4.

Montée en température par paliers de 5°C par jour : expériences 5, 6.

Les résultats sont consignés dans le tableau II. Les expériences s'étendant sur trois ou cinq semaines chacune, toutes n'ont pu être terminées comme on peut le voir sur le tableau II. Les courbes sont très proches et le graphique 3 représente la courbe moyenne.

L'examen du graphique 3 nous révèle un premier palier 1-2 très bien caractérisé correspondant à une perte de poids $X = 13,1 \%$ or nous avons

$$\frac{(2 + 0,13) \text{ H}_2\text{O}}{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,13\text{H}_2\text{O}} = 13,1 \%$$

cette perte de poids X correspond donc très certainement au départ de l'eau non stoechiométrique et à celui de deux molécules d'eau. Le palier 1-2 correspondrait donc au tétrahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le solide correspondant est vert, d'aspect opaque.

Nous avons en outre essayé de séparer les départs de ces deux eaux de nature présumée différente en entreprenant un début de cinétique à 47°C et graphique 3. Durant la première heure l'échantillon a perdu 0,45 % de son poids, les cristaux restant absolument transparents, le poids est resté stationnaire durant la seconde heure puis durant la troisième heure la perte de poids a repris. Ce palier correspond sensiblement au départ de l'eau non stoechiométrique. En effet, l'écart est sans doute dû au fait que la séparation des deux eaux n'est pas tout à fait complète. Dans les réactions en phase solide on ne peut jamais éviter un léger décalage dans le temps entre les réactions intéressant la matière qui se trouve à l'extérieur des grains et celle qui se trouve au centre.

Nous observons ensuite un deuxième palier 3-4 très bien caractérisé et correspondant, par rapport au précédent à une perte de poids $y = 12,40 \%$, or nous avons :

$$\frac{2 \text{ H}_2\text{O}}{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,13\text{H}_2\text{O}} = 12,30 \%$$

Le palier 3-4 correspondrait donc très certainement au dihydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le solide correspondant est opaque et possède une couleur vert-blanc assez vive.

Le troisième palier 5-6 également très caractérisé correspond certainement à une phase bien définie que nous appellerons Z. L'aspect du solide correspondant est celui d'une poudre très fine vert-gris.

TRANSFORMATION PRÉSUMÉE

%		Chauffage rapide	Chauffage lent	%	
100		$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 0,13 \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Corps initial} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + 0,13 \text{H}_2\text{O}$			100
		vert émeraude transparent	20° C	vert émeraude transparent	
	solide			$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aspect identique	99,5
		Fusion	57° C	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vert	87,0
	liquide	Liquide vert foncé			
			50° C		
			90° C	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vert blanc	74,6
		paliers mal définis	180° C	Phase Z vert gris	41,2
	pâteux		240° C	$\text{NiO} + 4 \%$ gaz occlus solide noir	26,5
49,5		Phase X solide vert jaune	280° C		
	solide				
26,3		$\text{NiO} + 3 \%$ gaz occlus solide noir	340° C		

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES HYDRATES DU NITRATE DE NICKEL

Perte de poids du corps initial : $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 0,13 H_2O$.

Nous reproduisons ici les résultats déjà donnés au chapitre précédent à propos de l'analyse thermogravimétrique

Observé

$$\begin{array}{lcl} Ni(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O & 13,1 \% & \text{or } \frac{(2 + 0,13) H_2O}{Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O + 0,13 H_2O} = 13,1 \% \\ \text{présumé} & & \\ Ni(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O & 25,5 \% & \text{or } \frac{(4 + 0,13) H_2O}{Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O + 0,13 H_2O} = 25,4 \% \\ \text{présumé} & & \end{array}$$

I. — Composition chimique

a) **Analyse de l'azote nitrique** (spectrophotométrie d'absorption UV avec double faisceau sur la bande 3 000 Å) cf chapitre III.

Résultats

$$\begin{array}{lcl} Ni(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O & \text{moyenne } \sim 10,9 \% & \text{or } \frac{N_2}{Ni(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O} = 10,99 \% \\ \text{présumé} & \text{de 3 mesures } (\pm 1 \%) & \\ Ni(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O & \text{moyenne } \sim 12,6 \% & \text{or } \frac{N_2}{Ni(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O} = 12,78 \% \\ \text{présumé} & \text{de 2 mesures } (\pm 1 \%) & \end{array}$$

b) **Analyse de l'eau** (méthode de Fisher sur des monocristaux de 10 à 50 mg, ce qui implique la plus grande dispersion des résultats).

Résultats

$$\begin{array}{lcl} Ni(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O & \text{moyenne } \sim 27,7 \% & \text{or } \frac{2 H_2O}{Ni(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O} = 28,2 \% \\ \text{présumé} & \text{de 3 mesures } (\pm 3 \%) & \\ Ni(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O & \text{moyenne } \sim 17,5 \% & \text{or } \frac{2 H_2O}{Ni(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O} = 16,5 \% \\ \text{présumé} & \text{de 8 mesures } (\pm 5 \%) & \end{array}$$

De tous ces résultats, il ressort clairement que, comme nous le pensions, les deux premiers paliers du diagramme de l'analyse thermogravimétrique en chauffage lent correspondent au tétrahydrate et au

didydrate du nitrate de nickel (La différence : 17,5 % observé, 16,5 % théorique, s'explique sans doute par l'impossibilité d'empêcher le dihydrate, très avide d'eau, d'en prendre un peu au cours de la manipulation).

II. — Analyse structurale

a) Rayons X : Méthode Debye Scherrer

Nous avons utilisé pour cette analyse le premier ensemble d'appareillage X (Dictyobloc CGR).

La poudre est tassée dans le porte-échantillon dessiné fig. 3. Nous avons dû toutefois prendre la précaution de souffler de l'air desséché pendant toute la durée de l'expérience, afin d'empêcher la reprise de vapeur d'eau atmosphérique.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous où les premières colonnes indiquent les distances réticulaires correspondant aux pics de diffraction et les deuxièmes colonnes l'intensité des raies. L'unité d'intensité est relative, la raie la plus intense ayant, par convention, une intensité de 100. Dans ces conditions l'intensité du fond continu est 03.

Ni(NO ₃) ₂ 4H ₂ O		Ni(NO ₃) ₂ 2H ₂ O	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
6,77	24	5,75	43
4,88	100	4,83	100
4,75	92	4,13	21
4,40	65	3,715	88
4,03	15	3,43	26
3,95	32	3,38	34
3,38	38	2,96	27
3,35	43	2,938	21
3,17	0,6	2,78	40
2,90	62	2,62	09
2,81	36	2,54	18
2,66	11	2,48	12
2,57	43	2,465	20
2,48	14	2,316	26
2,427	18	2,240	31
2,402	16	2,225	22
2,366	27	2,197	09
2,304	09	2,110	09
2,256	12	2,060	39
2,125	14	2,040	22
2,074	14		
2,009	35		

Nous voyons donc que chaque hydrate possède une structure cristalline bien caractérisée et différente de celle du nitrate hexahydraté primitif (cf tableau I).

Il est aisé de voir que ces structures ne sont pas cubiques. Nous avons vérifié également, à l'aide des abaques de BUNN que ces structures ne sont ni hexagonales, ni tétraogonales.

Il s'agirait donc de structures orthorhombiques, monocliniques ou tricliniques. Malheureusement l'étude des mailles et des structures d'après les monocristaux débordant très largement le cadre de ce travail, il nous a été, pour l'instant, impossible de l'entreprendre.

Remarque I. L'expérience nous prouve qu'en laissant le dihydrate à l'air, on peut suivre aux rayons X la réapparition, en moins d'une heure, des structures de tétrahydrate et de l'hexahydrate.

Remarque II. Si l'on prélève un échantillon en chauffage rapide entre les températures 100°C et 200°C (cf graphique 2) et qu'on le « trempe » dans un dessiccateur, le diagramme de poudre nous montre l'existence simultanée des trois structures : hexahydrate, tétrahydrate, dihydrate. Il est donc bien confirmé que le pic c_1c_2 de l'analyse thermique différentielle correspond aux transformations :



b) Spectrophotométrie ultraviolet : Réflexion sur poudres et absorption en solutions alcooliques

Nous savons que l'ion nikelo-hexahydrine $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ présente une bande d'absorption dans l'ultraviolet au voisinage de 3 900 Å(44). Nous avons pensé dès lors qu'il pourrait être fructueux de comparer cette bande d'absorption pour les trois hydrates successivement obtenus dans la transformation.

1) A l'état solution aqueuse, l'ion Ni^{++} se trouve à l'état hydraté et la bande d'absorption se situe à 3 950 Å quel que soit l'hydrate dont nous sommes partis.

2) A l'état solide (réflexion sur poudre) la comparaison, par contre est intéressante :

— sur le graphique IV, nous avons tracé les bandes d'absorption correspondant aux trois hydrates solides et à défaut des axes des bandes, nous avons indiqué en traits mixtes de lieu des milieux des segments parallèlement à l'axe des longueurs d'onde.

Nous en déduisons les renseignements suivants :

— tétrahydrate et le dihydrate possèdent une bande d'absorption

analogue à celle de l'hexahydrate mais déplacée de 100 Å vers les grandes longueurs d'onde :

— bande d'absorption de l'hexahydrate : maximum vers 3 900 Å

— bandes d'absorption du tétrahydrate et du dihydrate : maxima vers 4 000 Å.

3) Nous avons vérifié ces résultats à l'aide de solutions alcooliques. Le solvant est l'alcool méthylique distillé cinq heures à reflux en présence de ponce phosphorique et après addition de sodium. Teneur en eau maximum : 1 mg d'eau cc d'alcool. Ce déplacement du maximum est moins marqué, mais cependant perceptible. Les cuves sont munies de couvercles graissés pour éviter l'absorption d'eau atmosphérique.

Les résultats suivants ont été obtenus :

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	moyenne	4,007 Å ($\pm 1^{\circ}/_{00}$)
	de 3 mesures	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	moyenne	4,017 Å ($\pm 1^{\circ}/_{00}$)
	de 2 mesures	
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	moyenne	4,022 Å ($\pm 1^{\circ}/_{00}$)
	de 3 mesures	

Nous exploiterons tous ces résultats dans le chapitre VIII.

c) Spectrophotométrie infrarouge par absorption sur poudre

Les bandes observées sont les suivantes :

Hexahydrate	bande très large et très forte	une bande faible 3 500 cm^{-1}
	3 200 — 3 400 cm^{-1}	
Tétrahydrate	bande large mais moins forte	1 bande forte 3 500 cm^{-1}
	3 200 — 3 400 cm^{-1}	
Dihydrate	bande large mais faible	1 bande forte 3 500 cm^{-1}
	3 200 — 3 400 cm^{-1}	

Les spectroscopistes attribuent l'existence d'une bande large dans la région 3 200 - 3 400 cm^{-1} à la présence d'eau polymérisée » ; par ce terme ils entendent une série de molécules d'eau ou d'atomes d'oxygène liés entre eux par liaisons hydrogène.

La décroissance de cette bande lorsqu'on passe de l'hexahydrate au dihydrate nous indique que le nombre de molécules ainsi liées est

très grand dans l'hexahydrate ; au contraire, les liaisons hydrogène sont moins nombreuses et plus spécifiques dans le dihydrate. Très vraisemblablement dans le premier cas, les molécules d'eau sont liées entre elles par ponts hydrogène et liées également par un même type de liaison aux oxygènes des ions NO_3^- . Dans le dihydrate au contraire les molécules d'eau ne seraient plus liées entre elles mais seuls subsisteraient les ponts hydrogène entre les molécules d'eau et les oxygènes de NO_3^- . Le renforcement progressif de la bande $3\,500\text{ cm}^{-1}$ viendrait d'ailleurs confirmer cette hypothèse puisqu'elle nous indique que l'eau est moins liée dans le dihydrate que dans l'hexahydrate.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DES PHASES X ET Z

Plan :

- Analyse des structures. Rayons X (DEBYE SCHERRER).
- Analyse des phases Z et Y.
- Action des solvants.
- Structure des phases Y et Z ($X = Y + Z$).
- Essai de cristallisation des parties solubles.
- Analyse des structures (Infrarouge sur solide).
- Analyses chimiques : phases Z Z' et Y.
- Vérifications pondérales.

ASPECTS DES PHASES X ET Z.

La phase Z se présente sous l'aspect d'une poudre vert-gris, qu'un broyage léger suffit à mettre sous la forme d'une poudre très fine.

La phase X, observée à la loupe, semble constituée de deux phases solides bien mélangées : l'une des phases à l'aspect d'une poudre ressemblant à la phase Z, l'autre présente l'aspect de petits cristaux ayant une couleur proche du vert émeraude du nitrate hexahydraté. L'ensemble de ces couleurs donne un vert mat un peu jaune. Le broyage est assez difficile, on sent des grains durs sous le pilon du mortier. Les observations sont d'ailleurs délicates à cause de la reprise très rapide d'eau atmosphérique.

1. — Analyse des structures (rayons X : Debye et Scherrer)

a) Analyse des phases X et Z

Nous avons effectué l'analyse des phases X et Z bien broyées en nous servant du premier ensemble d'appareillage X (dietyobloc CGR) où la poudre est tassée dans le porte-échantillon dessiné fig. 3 et maintenue dans un léger courant d'air desséché durant toute l'expérience afin d'éviter la reprise d'eau atmosphérique. Les résultats sont consignés dans le tableau III dont l'examen amène à formuler les deux remarques suivantes :

1) la phase Z comporte deux groupes de raies ; seules les raies 6,92 Å et 3,46 Å sont nettes et intenses ; les autres se présentent sous la forme de raies floues, ainsi que le montre la photographie reproduite en bas du tableau III. Cette photographie représente le diagramme DEBYE SCHERRER de la phase Z réalisé à l'aide du deuxième ensemble d'appareillage X (chambre photographique BEAUDOUIN). La poudre est tassée dans un batonnet en pyrex et le diagramme photographique présente le même aspect que l'enregistrement par comptage. Cette concordance nous apporte la preuve que le renforcement des raies 6,92 et 3,46 Å n'est pas dû à un phénomène parasite analogue à celui que nous avons signalé au chapitre IV. Le fait d'ailleurs que les autres raies soient floues et larges nous laisse penser, même sans cette vérification, que l'inégalité des intensités des deux groupes de raies reflète la structure elle-même.

2) Toutes les raies de la phase Z se retrouvent dans la phase X avec les rapports d'intensité analogues et les mêmes caractéristiques relativement aux largeurs. Cette remarque nous amène à formuler l'hypothèse suivante : la phase X serait en réalité constituée de deux phases distinctes : la phase Z et une autre Y. Nous avons essayé de séparer les deux constituants éventuels de la phase X en utilisant l'action sélective des solvants : l'alcool éthylique anhydre convient à cet effet.

b) Action des solvants sur les phases X et Z. Etude des structures qui en résultent

1) Action de l'alcool éthylique anhydre sur la phase X.

L'alcool éthylique utilisé a été distillé plusieurs heures à reflux, en présence d'anhydride phosphorique et après addition de sodium. Nous avons utilisé l'extracteur SOXHLET dont nous avons donné la description au chapitre III.

On distingue deux stades au cours de l'extraction :

— au cours de la première extraction, la phase X perd 30 à 45 % de son poids initial, suivant les échantillons (cf la fin du paragraphe). L'analyse aux rayons X nous montre que le solide restant présente le diagramme de diffraction de la phase Z.

— au cours des vingt extractions suivantes, cette phase Z présumée perd lentement 8 % de son poids puis reste stationnaire. L'analyse aux rayons X nous montre que le solide restant présente le diagramme de diffraction de la phase Z. Nous appelons donc ce solide phase Z' et nous remarquons que cette perte de poids de 8 % se fait sans modifications de structure.

L'extraction à l'alcool nous confirme donc que la phase X se compose de deux phases solides distinctes : la phase Z insoluble dans l'alcool et une phase soluble dans l'alcool que nous appelons Y. L'analyse chimique viendra d'ailleurs nous enlever les derniers doutes à ce sujet en nous prouvant que la phase Z obtenue directement par chauffage lent et la phase Z obtenue comme partie insoluble de la phase X, après une seule extraction à l'alcool, ont rigoureusement la même composition chimique.

Nous donnons les résultats expérimentaux relatifs aux pourcentages de phase Z insoluble et de phase Y soluble contenus dans la phase X.

$\frac{X}{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 0,13 H_2O} \%$ palier X (FG) [thermogravimétrie en chauffage rapide]	$\frac{Z}{X} \%$ insoluble	$\frac{Y}{X} \%$ soluble
49,3	55,8	44,2
48,7	62,8	37,2
49,4	58	42
49,1	70	30
48,9	61,5	38,5
49,6	56	44

2) Action de l'eau sur la phase Z.

La phase Z, dont la structure n'est pas détruite par l'alcool est profondément modifiée par un contact prolongé avec l'eau. Nous observons les faits suivants :

— une partie de la phase Z se dissout dans l'eau qui prend la teinte verte due aux ions nickel.

— une partie se transforme en un solide H insoluble.

— Les transformations sont lentes, même en présence de vapeur d'eau : avec l'extracteur SOXHLET, après 50 extractions, il reste encore une proportion non négligeable de la phase Z.

L'étude, aux rayons X, de la poudre H nous donne une série de raies montrant l'existence d'une structure bien cristallisée. Les abaques de BUNN nous montrent qu'il s'agit d'une structure hexagonale : $a = 3,13 \text{ \AA}$, $c = 4,61 \text{ \AA}$. Les extinctions nous indiquent qu'il s'agit du système D_{3d}^3 .

La phase H (solide résultant de l'action de l'eau sur la phase Z) est donc constituée d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ dont le côté de l'hexagone présente une légère dilatation (2 %) par rapport à la structure courante (D_{3d}^3 $a = 3,07 \text{ \AA}$ $c = 4,605 \text{ \AA}$).

3) Action de l'eau sur la phase X.

L'action de l'eau sur la phase X se traduit par les faits suivants :

- dissolution immédiate de la phase Y
- transformation plus lente de la phase Z :

dissolution partielle,

transformation du reste en hydroxyde Ni(OH)_2 .

En effet, l'expérience nous indique d'une part que la perte de poids est de 65 % environ, d'autre part que le solide restant est constitué d'un mélange de la phase Z et de l'hydroxyde hexagonal Ni(OH)_2 .

c) Structure de la phase Y (partie soluble de la phase X)

Puisque la phase X se compose du mélange : Y soluble + Z insoluble, on obtiendra les raies de diffraction dues à la phase Y en retirant de celles de la phase X celles de la phase Z. Ces raies sont indiquées dans la troisième colonne du tableau III.

Il est aisé de reconnaître qu'il s'agit d'un système cubique : $a = 7,31 \text{ \AA}$. Les extinctions correspondent à celles du groupe T_h^6 à une, ou deux exceptions près qui s'expliqueront parfaitement dans le chapitre suivant. Dans le tableau III, nous avons donné, en outre, les indices des raies. En résumé :

Phase X cubique $a = 7,31 \text{ \AA}$ groupe T_h^6

c') Structure de la phase Z (partie insoluble de la phase X)

Nous observons d'abord les trois harmoniques $6,92 \text{ \AA}$, $3,46 \text{ \AA}$ et $2,30 \text{ \AA}$ que nous appellerons 001, 002, 003 et qui constituent les raies les plus fortes, du moins pour les deux premiers.

Nous remarquons ensuite que les raies $2,70 \text{ \AA}$ et $2,655 \text{ \AA}$ correspondent aux raies 100 de l'hydroxyde de nickel :

$2,70 \text{ \AA}$ $a = 3,12 \text{ \AA}$ correspondant à la maille dilatée de 2 %.

$2,655 \text{ \AA}$ $a = 3,06 \text{ \AA}$ correspondant à la maille courante.

De même les raies $1,563$ et $1,536 \text{ \AA}$ correspondent aux raies 110 de l'hydroxyde de nickel :

$1,563 \text{ \AA}$ correspond à $a = 3,12 \text{ \AA}$

$1,536 \text{ \AA}$ » » $a = 3,06 \text{ \AA}$

Les raies $2,44 \text{ \AA}$ et $2,056 \text{ \AA}$ ont leur maximum proche des deux premières raies de l'oxyde de nickel : NiO cubique $a = 4,18 \text{ \AA}$, type O_h^5 . En effet, pour NiO : $d_{111} = 2,41 \text{ \AA}$ et $d_{200} = 2,09 \text{ \AA}$.

La phase Z a donc une structure où l'on reconnaît : les mailles de l'hydroxyde de nickel suivant l'axe *a* mal cristallisé (maille normale et maille dilatée de 2 %). L'axe *c* est unique et bien cristallisé mais mesure 6,92 Å au lieu de 4,61 dans l'hydroxyde.

d) Essais de cristallisation des parties solubles

1) *Solutions aqueuses*. Que l'on ait traité la phase X ou la phase Z, en laissant la solution s'évaporer lentement à 40°C, on recueille des cristaux vert émeraude. L'analyse par les rayons X nous indique qu'il s'agit du nitrate de nickel hexahydraté.

2) *Solutions alcooliques* après extraction sur la phase X, l'alcool contient la partie soluble de celle-ci, soit la phase Y sous forme dissoute. Nous avons essayé de faire recristalliser cette phase Y. Comme on doit opérer rigoureusement à l'abri de l'humidité atmosphérique, nous avons évaporé l'alcool en faisant le vide ; mais la solution alcoolique s'est réduite à quelques gouttes d'un liquide fort visqueux qu'il nous a été impossible de faire cristalliser, même par addition de germes ; il y a sans doute action chimique entre solvant et soluté, vraisemblablement formation d'un éthylate de nickel.

3) Nous n'avons pas essayé le troisième solvant : l'ammoniac liquide, car les cristaux obtenus par évaporation eussent certainement été le nitrate hexamine : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

En résumé, il nous a été impossible, jusqu'ici, de faire recristalliser la phase soluble Y. Nous n'avons donc pas pu obtenir de monocristaux de cette phase cubique.

II. — Analyse des structures : infrarouge absorption sur poudres

L'analyse infrarouge par absorption sur solide nous montre que la phase Z présente une bande forte vers $3\,580\text{ cm}^{-1}$. Par rapport aux hydrates de nitrate de nickel ($3\,500\text{ cm}^{-1}$) cette bande est donc déplacée vers les hautes fréquences. Le degré de liberté du groupe OH serait plus grand. Il n'y a pas de doute possible : la méthode de FISCHER ne discernant pas d'eau autre que 1 % dû à l'absorption, il s'agit d'hydroxyles OH^- .

Analyses chimiques

a) Phase Z

— Analyse de l'eau par la méthode de FISCHER	0,8 %
— Analyse de l'eau totale (tubes à ponce phosphorique) correspondant à 1,29 % d'hydrogène total	11,65 %
— Analyse du nickel (dosage électrolytique)	48 % 47,7 % 47,6 %
— Analyse de l'azote total (méthode Dewarda)	
phase Z obtenue par extraction de la phase X	7,20 % 7,26 %
phase Z obtenue par chauffage lent	7,52 %

La formule correspondante est la suivante :

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 1 \%$ d'eau d'adsorption.

Ce qui correspond aux pourcentages théoriques

N :	7,53 %
Ni :	47,5 %
H ₂ :	1,17 %

Nous expliquerons au paragraphe suivant les différences légères entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques. En effet, l'étude de la phase Z' va nous éclairer à ce sujet.

b) Phase Z'

La phase Z' représente la partie insoluble de la phase X dans l'alcool éthylique anhydre, lorsque l'on a effectué au moins vingt extractions, c'est-à-dire la phase Z qui a perdu 8 % de son poids au contact de la vapeur d'alcool mais sans subir de modifications de structure.

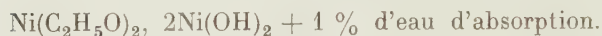
Analyse du nickel (dosage électrolytique)	47,3 % 47,6 %
Analyse de l'azote total (méthode Dewarda)	0,25 % 1,5 % 0,8 %

Remarquons toutefois que la phase Z se décompose très lentement après un séjour de quatre mois dans un dessiccateur.

On voit donc que un grand nombre d'extractions à l'alcool a pour effet de supprimer l'azote contenu dans la phase Z, sans changer sensiblement le pourcentage de nickel. Comme la perte de poids cor-

respondante n'est que de 8 % et que l'azote se trouve sous forme nitrique dans la phase Z, nous en déduisons que les ions éthylates $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ont remplacé les ions NO_3^- . La perte de poids calculée correspondant au remplacement de tous les NO_3^- est alors de 9 %. Comme il reste un peu d'azote dans les échantillons Z' analysés la concordance est alors excellente.

La formule de la phase Z' serait donc :



On comprend que cette substitution d'ions $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ à NO_3^- qui ont sensiblement le même encombrement ne provoque pas de changements de structure, ainsi que nous l'avons observé.

On remarque d'autre part, que la phase Z obtenue par une seule extraction à l'alcool sur la phase X contient un peu moins d'azote que la phase Z préparée par chauffage lent (7,2 % au lieu de 7,5 %). Cette différence traduit le fait que, même au cours d'une seule extraction, 4 % des ions NO_3^- ont été substitués par un nombre correspondant d'ions $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$.

Les calculs refaits en tenant compte de cette légère correction donnent pour la phase Z

N	7,53 %
Ni	47,6 %
H ₂	1,28 %

Les pourcentages calculés sont cette fois tout à fait concordants avec les valeurs observées.

c) Phase Y (partie soluble de la partie X)

La phase Y n'ayant pu être obtenue seule à l'état solide, il nous reste deux possibilités pour l'analyser :

1) on peut analyser le solide X (contenant Y et Z) ; mais la proportion de Y contenue dans X varie de 30 à 40 % suivant les échantillons et certainement, suivant les zones du « gâteau solide » X provenant d'une même expérience.

Nous avons essayé d'ailleurs de rendre nos échantillons les plus homogènes possibles en disposant les 10 g de nitrate hexahydraté constituant le corps initial sur une surface de 20 cm². Ainsi, le gâteau solide X obtenu en trempant l'échantillon à 256°C (cf thermogravimétrie en chauffage rapide) ne présente que 4 à 5 mm d'épaisseur pour une surface de 20 cm². Néanmoins, cette proportion variable de la phase Y dans la phase X (30 à 45 %) nous aurait conduit à

admettre une marge d'incertitude trop grande (seule l'eau d'adsorption a été dosée sur le solide X).

Nous avons donc utilisé l'autre solution.

2) Dosage de l'azote et du nickel dans la solution alcoolique après une seule extraction sur la phase X. Cette solution contiendrait donc la phase Y qui est dissoute dès la première extraction. Mais on ne peut éviter qu'un peu de la solution reste imbibée sur la cartouche, ce qui provoque une erreur systématique par défaut.

Analyse de l'eau par la méthode de FISHER	1,7 %	moyenne
	2,2 %	1,9 %
	1,8 %	

Ces expériences ont été réalisées sur une phase X pour laquelle la partie soluble Y représente 45 %. Comme la phase Z ne contient que 0,8 % d'eau d'adsorption, nous en déduisons que la phase Y contient 3,5 % environ d'eau dosée par la méthode de FISCHER.

Compte tenu des réserves faites précédemment, la seule valeur dont nous soyons sur est le rapport N %/Ni % pour une même solution analysée. On en déduit les valeurs expérimentales du rapport : nombre d'atomes d'azote/nombre d'atomes de nickel, soit :

1,86 — 2,08 — 1,76 — 1,68 — 1,88 — 1,66 — 1,605. — 1,79

Ce rapport varie d'un échantillon à l'autre d'une façon continue entre 1,6 et 2.

Les valeurs absolues sont les suivantes :

rapport N/Ni = 1,79	N %	13,9
	Ni %	32,5
rapport N/Ni = 1,605	N %	12,3
	Ni %	32,1

On en déduit que la composition de la phase Y varie entre les deux extrêmes suivants :

N/Ni = 2	Ni(NO ₃) ₂ + 3,5 % d'eau (vraisemblablement adsorption ou insertion)
N/Ni = 1,6	4 Ni(NO ₃) ₂ , Ni(OH) ₂ + 3,5 % d'eau.

IV. — Vérifications pondérales

a) **Vérification relative à la perte de poids : Nitrate initial > Phase Z.**
(thermogravimétrie en chauffage lent)

Nitrate initial Ni(NO₃)₂ 6H₂O + 0,13 H₂O M = 293,0

Phase Z Ni⁺⁺ ; 0,666 NO₃⁻ ; 1,333 OH⁻ + 1 % H₂O M = 124,0

Nous en déduisons $Z_{\text{initial}} = 42,3 \%$ d'où une perte de poids depuis le corps initial de $57,7 \%$.

Comparons aux résultats expérimentaux donnés au tableau II
 $58,5 - 59,5 - 57,7 - 58,5 - 58,8$ moyenne $58,5 \%$

Le fait que le résultat trouvé soit inférieur de 1% à la valeur moyenne s'explique par le fait qu'il est probablement impossible d'éviter que la très petite quantité de matière qui est à l'extérieur des grains ne soit pas déjà partiellement réduite à l'état d'oxyde, ce qui accentue un peu la perte de poids.

b) Vérification relative à la perte de poids : nitrate initial - Phase X.
 (thermogravimétrie en chauffage rapide).

Nous avons vu que la phase X contient de 55 à 70% (cf paragraphe I) de phase insoluble Z dont la composition est indépendante des échantillons ; le reste, soit de 45% à 30% , est constitué par la phase Y soluble dont la composition varie entre les deux extrêmes : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et Ni^{++} ; $1,6 \text{ NO}_3^-$; $0,4 \text{ OH}^-$.

Or cette phase X qui contient également 2% d'eau représente toujours le même pourcentage du nitrate initial (cf paragraphe I) qui correspond au palier FG du diagramme de la thermogravimétrie en chauffage rapide.

Une vérification relative aux deux cas extrêmes s'impose donc :

1er cas : (70% — 30%)

produit initial 1 molécule $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,13 \text{ H}_2\text{O}$ $M = 293,0$

produit final :

insoluble : x molécules Ni^{++} ; $0,666 \text{ NO}_3^-$; $1,333 \text{ OH}^- + 1 \%$ H_2O
 $M = 124,0$

soluble : y molécules $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3,5 \%$ H_2O $M = 190,0$.

La condition soluble insoluble = $30/70$ nous donne $x = 0,783$

$$y = 0,217$$

Dès lors nous avons la masse finale : $97 + 41,2 = 138,2$ soit un pourcentage de $47,5 \%$.

2e cas : (55% — 45%)

produit initial 1 molécule $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,13\text{H}_2\text{O}$ $M = 293,0$

produit final :

insoluble x molécules Ni^{++} ; $0,666 \text{ NO}_3^-$; $1,333 \text{ OH}^- + 1 \%$ H_2O
 $M = 124,0$

soluble y molécules Ni^{++} 4,6 NO_3^- 0,4 OH^- + 3,5 % H_2O
 $M = 170,5$

La condition insoluble/soluble = 55/45 nous donne $x = 0,627$
 $y = 0,373$

Dès lors nous avons la masse finale $77,7 + 63,7 = 141,4$ soit un pourcentage de 48,4 %

Conclusions

Les résultats obtenus par le calcul donc très proches des valeurs expérimentales correspondent au palier FG de l'analyse thermogravimétrique en chauffage rapide :

49,3 — 48,7 — 49,4 — 49,1 — 48,9 — 49,6

(cf paragraphe *a*)

CHAPITRE VIII

DISCUSSION GÉNÉRALE. CONCLUSIONS

Plan :

— Considérations générales sur les structures des nitrates et des carbonates. Structure du nitrate anhydre de nickel.

— Considérations relatives aux ions nickel et nickelo hydrines. Remarque relative à la déliquescence des sels. Stabilité du nitrate de nickel anhydre.

— Comparaison entre les deux constituants de la phase X : Y et Z. Structure du nitrate basique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

— Transformation : nitrate de nickel hexahydraté $\rightarrow$ oxyde de nickel:

I. — Considérations générales sur les structures des nitrates et carbonates. Structure du nitrate anhydre de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Nous avons vu dans le chapitre précédent, que le nitrate anhydre de nickel cristallisait dans le système cubique (groupe spatial T_h^6) avec une maille de côté $a = 7,31 \text{ \AA}$. Dans l'espoir de recueillir des renseignements complémentaires nous avons entrepris une bibliographie des structures des nitrates et carbonates anhydres étudiées jusqu'en 1958.

Nous indiquons les résultats dans le tableau suivant : entre parenthèses sont inscrites des valeurs des rayons ioniques des cations.

$M(\text{XO}_3)$			$M(\text{XO}_3)_2$	$M_2(\text{XO}_3)$
D_{3d}^6 Rhomboédrique 2 molécules par maille	V_h^{16} Orthorhombique 4 molécules par maille	C_{3v}^2 Orthorhombique	T_h^6 Cubique 4 molécules par maille	C_2^2 Monoclinique
LiNO_3 (0,60)	CaCO_3 (0,99)	RbNO_3 (1,48)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,99)	Li_2CO_3 (0,60)
MgCO_3 (0,65)	SrCO_3 (1,10)	CsNO_3 (1,69)	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (1,10)	Ag_2CO_3 (1,13)
NiCO_3 (0,68)	AgNO_3 (1,13)		$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1,17)	
CoCO_3 (0,72)	PbCO_3 (1,17)		$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (1,35)	
ZnCO_3 (0,74)	BaCO_3 (1,35)			
FeCO_3 (0,75)	TiNO_3 (1,51)			
MnCO_3 (0,80)				
CdCO_3 (0,97)				
CaCO_3 (0,99)				

Ainsi que l'a remarqué PAULING, pour le seul groupe $M(XO_3)$ (62), le système de cristallisation possible pour un nitrate ou carbonate anhydre dépend du rapport des rayons ioniques de l'anion et du cation. Comme les anions CO_3^{--} et NO_3^- ont sensiblement la même dimension, le système de cristallisation dépendra du seul rayon ionique du cation. Ainsi, pour la groupe $M(XO_3)$ le système de cristallisation est rhomboédrique (D_{3d}^6) pour les cations de rayon ionique inférieur à 1 Å.

Lorsque le rayon ionique du cation augmente, les ions se placent dans le système orthorhombique (V_h^{16}) dont l'arrangement satisfait mieux les conditions de forces de liaisons et d'encombrement qui président à l'établissement des structures. Le calcium, dont le rayon ionique (0,99 Å) se trouve à la limite de séparation de deux familles, a un carbonate anhydre qui peut cristalliser soit dans le système D_3^{6z} , soit dans le système V_h^{16} . Lorsque le cation a un rayon ionique supérieur à 1,45 Å, c'est le système orthorhombique C_{3v}^2 qui convient le mieux.

Nous avons généralisé la remarque de PAULING en l'étendant aux familles $M(XO_3)_2$ et $M_2(XO_3)$ ainsi que l'atteste le tableau, et nous pouvons, dès lors, énoncer la règle suivante :

Compte tenu de la formule brute $Mp(XO_3)_n$ d'une part et du rayon ionique de son cation d'autre part, un nitrate ou un carbonate anhydre a son système de cristallisation prédéterminé.

Examinons les cas des nitrates anhydres de nickel de cobalt et de cuivre, dont les structures n'ont pas encore été étudiées. Ils appartiennent tous au groupe $M(XO_3)_2$ dont seuls quatre nitrates ont eu leur structure déterminée expérimentalement.

calcium (0,99 Å) strontium (1,40 Å) plomb (1,47 Å) et baryum (1,35 Å).

Le nickel ayant un rayon ionique de 0,68 Å, donc nettement inférieur aux précédents, il n'était pas sûr, « à priori » que le nitrate anhydre fasse partie de ce groupe. Mais l'expérience nous a montré que le nickel anhydre cristallisait bien dans le système cubique T_h^6 qui caractérise le groupe précédent (cf chapitre VII).

Nous pouvons alors conclure que les nitrates de métaux divalents dont les rayons ioniques sont compris entre 0,68 Å et 1,35 Å cristallisent dans ce système.

Or les nitrates anhydres de cobalt et de cuivre ont été signalés par DITTE (59) puis par GUNTZ et MARTIN (22). Le premier se présente sous la forme d'une poudre rose pâle se décomposant vers

105°C, le deuxième sous la forme d'une poudre blanche se décomposant vers 160°C.

Bien que leurs structures n'aient jamais été étudiées, à notre connaissance, et puisque le rayon ionique du cobalt est 0,72 Å et celui du cuivre 0,69 Å, nous pouvons énoncer d'avance leur système de cristallisation : cubique T_h^6 .

Etude particulière de la famille $M(NO_3)_2$ $M = Ca, Sr, Pb$ ou Ba .

Ces nitrates cristallisent dans le système cubique T_h^6 : la maille comprend quatre molécules disposées de la façon suivante :

4M 000 ; 01/2 1/2 ; ↖.

8N $\pm uuu$; $\bar{u}$, $u + 1/2$, $\bar{u} + 1/2$; ↗.

24O $\pm xyz$; ↖ ; $\bar{x}$, $\bar{y} + 1/2$, $z + 1/2$; ↗ ; $x + 1/2$, $y + 1/2$, z ; ↖ ; $x + 1/2$, $\bar{y}$, $\bar{z} + 1/2$; ↗.

Les extinctions du groupe théorique T_h^6 sont les suivantes (55)

OkI : $k = 2n$

hOl : $l = 2n$ h, k, l non permutables

hkO : $h = 2n$

hkl : $h + k, k + l, (l + h) = 2n$

Or, si nous considérons le tableau III, nous voyons que pour le nitrate anhydre de nickel deux raies qui devraient présenter une extinction systématique sont présentes : 310 et 321 ; mais on doit remarquer que le groupe T_h^6 théorique comporte aux positions : $\pm uuu$; $\bar{u}$, $u + 1/2$, $\bar{u} + 1/2$; ↗ ; non pas des centres d'ions complexes NO_3^- , mais des atomes uniques. La présence de ces deux raies supplémentaires provient donc des atomes d'oxygène qui sont absents dans le modèle T_h^6 théorique. Nous nous sommes d'ailleurs assuré, que les quatre nitrates de calcium, strontium, plomb et baryum, étudiés par d'autres auteurs (56) présentaient également quelques raies interdites par les extinctions du groupe T_h^6 théorique.

L'appartenance au groupe T_h^6 ne nous renseigne donc pas sur la disposition des ions NO_3^- autour de leur centre. Dans le but de préciser ce dernier point, étudions de plus près les structures des quatre nitrates étudiés (57) (58). Nous reproduisons dans le tableau suivant les paramètres qui sont relatifs aux mailles décrites.

	r ionique Å	a Å	u = x _N	x ₀	y ₀	z ₀	$\frac{3u}{x_N + y_N + z_N}$	$\frac{x_0 + y_0 + z_0}{z_0}$
Ca	0,99	7,60	0,339	0,253	0,293	0,467	1,017	1,013
Sr	1,10	7,81	0,341	0,264	0,291	0,468	1,023	1,023
Pb	1,17	7,84	0,341	0,266	0,291	0,467	1,023	1,024
Ba	1,35	8,11	0,350	0,280	0,296	0,474	1,050	1,030
Ni	0,68	7,31						

valeur mesurée par nous.

On remarque d'abord la relation très étroite qui existe entre le rayon ionique du cation et le côté de la maille a . Le nitrate de nickel, que nous avons observé, a la maille la plus petite correspondant au plus petit rayon ionique du cation. De même le nitrate de baryum possède le plus grand côté de maille pour le plus grand rayon ionique du cation. On peut même tracer la courbe expérimentale rayon ionique = f (côté de la maille) que nous reproduisons graphique V. On remarque que dans la région $a = 7,3 - 7,9$ Å, la courbe expérimentale peut s'assimiler à une droite, ce qui nous permet d'extrapoler avec une certaine précision la dimension des mailles des nitrates anhydres de cobalt ($r = 0,72$) et de cuivre ($r = 0,69$ Å). On peut ainsi prédire ces grandeurs :

$$\begin{array}{ll} \text{Co (NO}_3)_2 & a = 7,355 \text{ Å} \\ \text{Cu (NO}_3)_2 & a = 7,32 \text{ Å} \end{array}$$

Etudions donc la disposition des quatre molécules dans la maille pour les nitrates de calcium, strontium, plomb, et baryum.

La représentation de la maille est donnée fig. 10a, mais pour augmenter la clarté de l'exposé, considérons le huitième de la maille représenté fig. 10b (cube de côté $a/2$).

Nous remarquons :

— que l'atome d'azote de l'ion NO_3^- est sur la diagonale de ce cube ($x_N = y_N = z_N = u$) ;

— que le plan de l'ion NO_3^- est rigoureusement perpendiculaire à la diagonale de ce cube. En effet, $x_N + y_N + z_N = x_0 + y_0 + z_0 = k$, relation qui nous indique que les quatre atomes de l'ion NO_3^- sont dans un même plan orthogonal à la diagonale du cube défini par la constante k .

— que le plan de l'ion NO_3^- est très proche du plan passant par les trois atomes de métal $\text{M}_3\text{M}_2\text{M}_1$ (ce plan correspondrait à $u = 0,333$, c'est-à-dire à $k = 1$).

Donc, en première approximation, on peut dire que l'ion NO_3^- est dans le plan des trois atomes $\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_1$, que l'atome d'azote se trouve au centre du triangle équilatéral $\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_1$ et que l'ion NO_3^- occupe dans ce plan la position représentée fig. 10c (la différence entre x_0 et y_0 nous indique que l'ion NO_3^- est en réalité tourné de quelques degrés par rapport à la position dans laquelle nous l'avons dessiné et qui correspondrait à $x_0 = y_0$).

Cette disposition se répète dans le reste de la maille où nous avons schématisé les triangles MMM contenant des ions NO_3^- en leur centre fig. 10a. On remarque que dans l'espace, chaque atome de nickel se trouve être un sommet pour six triangles équilatéraux, ce qui nous permet de vérifier que la coordinance du nickel dans cette structure est bien 6.

La disposition des ions dans la maille satisfait donc parfaitement la symétrie ternaire de l'ion NO_3^- qui vient se placer orthogonalement à l'axe de symétrie ternaire du cube (sa diagonale). Cette disposition est donc la plus logique qui soit et nous en concluons que la probabilité est très grande pour que la disposition des ions NO_3^- autour de leur centre soit la même pour le nitrate de nickel que pour ceux de calcium, strontium, plomb et baryum.

La structure du nitrate de nickel anhydre serait dès lors tout à fait semblable à celles que nous venons de décrire et il est raisonnable d'extrapoler les paramètres u, x_0, y_0, z_0 étant donné que les cinq mailles ont des dimensions assez proches et que les variations de u, x_0, y_0, z_0 sont faibles à l'intérieur de la famille.

On peut alors proposer la structure suivante pour le nitrate de nickel anhydre :

4 Ni 000 ; 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$.	CUBIQUE T_h^6
8 N $\pm$ uuu ; $\bar{u}$, u + $\frac{1}{2}$, $\bar{u}$ + $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$.	a = 7,31 Å
24 O $\pm$ xyz ; $\frac{1}{2}$; x, $\bar{y}$ + $\frac{1}{2}$, z + $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; x - $\frac{1}{2}$, y + $\frac{1}{2}$, z ; $\frac{1}{2}$; x + $\frac{1}{2}$,	
$\bar{y}$, z, + $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ avec u = 0,338 x_0 = 0,245 y_0 = 0,280 z_0 = 0,467.	

La densité calculée est 3,12. Il nous a été impossible de la vérifier expérimentalement puisque nous n'avons pu isoler le nitrate anhydre pur. En effet, le corps solide étudié est un mélange de nitrate anhydre et de nitrate basique.

Remarque relative à la symétrie des structures des nitrates, carbonates et perborates anhydre et hydratés.

Nous observons que pour deux groupes importants parmi lesquels cristallisent les nitrates et les carbonates anhydres c'est l'ion NO_3^- qui a imposé sa symétrie ternaire à la structure à savoir :

groupe D_{3d}^6 Rhomboédrique type Na NO_3

groupe T_h^6 cubique précédemment décrit.

Lorsque nous sommes en présence d'un nitrate ou d'un carbonate tétra ou hexahydraté, il est logique de penser que l'ion $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4^{+n}$ ou l'ion $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{+n}$ (avec $n = 1, 2, 3$) tendra également à imposer sa symétrie à la structure de sel. Or ces ions possèdent un ou trois axes de symétrie d'ordre 4 (carré ou octaèdre régulier) et l'arrangement le plus probable qui puisse s'accommoder de ces deux exigences différentes ne présenterait plus alors qu'un plan ou un centre de symétrie.

La littérature nous montre, en effet, que sur seize nitrates, carbonates ou perborates tétra ou hexahydratés dont la structure a été étudiée, douze présentent une basse symétrie : huit sont monocliniques et quatre sont tricliniques. Nous mêmes avons pu vérifier, au cours de ce travail que le nitrate du nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallisait également dans le système triclinique (cf chapitre IV) et que pour le nitrate de nickel tétrahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, les systèmes de haute symétrie étaient exclus (cf chapitre VI).

II. — Conclusions relatives aux ions nickel et nickelo-hydrines. Propriétés qui en découlent

a) Conclusions relatives aux ions nickelo-hydrines

Reprenons les résultats, acquis au chapitre VI, relatifs à la reflexion de l'ultraviolet sur les poudres des hydrates des nitrates de nickel. Considérons le graphique IV.

Le nitrate hexahydraté de nickel présente une bande d'absorption (maximum 3 900 Å) (cf chapitre II) qui est due à l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$. Elle est donc caractéristique des liaisons de coordinance $\text{Ni}^{++} \text{H}_2\text{O}$ à l'intérieur de cet ion. Nous observons aussi que les nitrates de nickel tétrahydratés et dihydratés présentent une bande d'absorption très proche de la précédente. Le maximum d'absorption est situé, cette fois, au voisinage de 3 990 Å.

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

— L'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ existe à l'état solide et les liaisons de coordination $\text{Ni}^{++} - \text{H}_2\text{O}$ à l'intérieur de cet ion sont sensiblement les mêmes que celles de l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, puisqu'elles donnent lieu au même phénomène d'absorption dans l'ultraviolet. On doit toutefois noter que leur force doit légèrement différer, ce qui expliquerait le petit déplacement du maximum d'absorption (90 Å). LEY et HEIDERINK (44) avaient déjà admis l'existence de cet ion en solution aqueuse, ainsi que nous l'avons signalé au chapitre II, mais sans apporter de preuves à l'appui. Par contre, ils avaient indiqué un déplacement du maximum d'absorption de 3 900 à 4 150 Å lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré dans la solution.

Ce résultat concorde avec nos expériences puisque cette addition provoque la déshydratation partielle du cation et que les cations moins hydratés ont un maximum d'absorption déplacé légèrement vers les grandes longueurs d'onde. Néanmoins les expériences sur solides sont préférables, car en solution on est jamais sûr que le déplacement observé n'est pas dû au changement de nature du solvant, consécutif à l'addition d'acide sulfurique concentré. L'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ existe probablement à l'état solide et les liaisons $\text{Ni}^{++} - \text{H}_2\text{O}$ seraient alors rigoureusement les mêmes que pour l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$. Pour le dihydrate, une autre hypothèse, quoique moins vraisemblable, doit être également considérée : un atome de nickel sur deux serait tétra-hydraté et l'autre anhydre. Seule la détermination complète de la structure avec les rayons X nous permettra de conclure d'une façon définitive.

Nous avons vu au chapitre VI que l'étude du rayonnement infra-rouge nous a permis de conclure à l'existence de liaisons hydrogène entre molécules d'eau d'un même ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ d'une part et entre les atomes d'oxygène de l'eau et ceux de l'ion NO_3^- d'autre part, pour le nitrate hexahydraté.

Pour le nitrate dihydraté, au contraire, seules subsisteraient les liaisons entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et ceux des ions NO_3^- . Les liaisons hydrogène n'existeraient donc pas entre les deux molécules d'eau de l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$. Le nitrate de nickel tétra-hydraté se présenteraient comme un cas intermédiaire.

Ces résultats sont d'ailleurs les plus logiques, eu égard au nombre de liaisons hydrogène possibles d'une part et aux distances entre les atomes oxygène d'autre part. En effet, le nombre maximum de liaisons hydrogène possibles est le suivant :

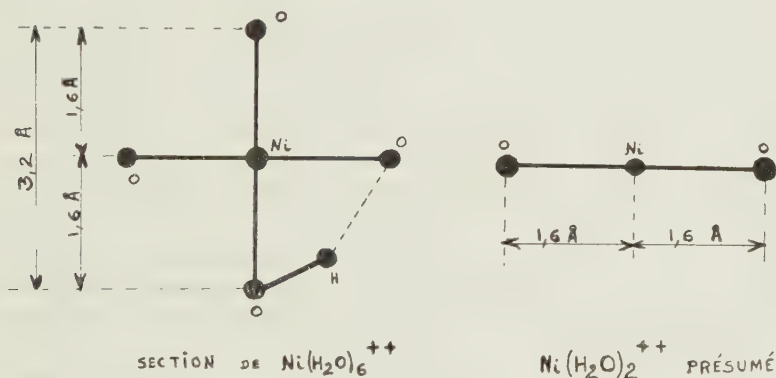
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$: douze liaisons hydrogène possibles au maximum par molécules.

Six liaisons pourraient s'établir entre les molécules d'eau de l'ion nickel hexahydrine $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ et six autres entre les molécules d'eau de cet ion et les oxygènes des ions NO_3^- .

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$: quatre liaisons hydrogène possibles par molécule au maximum.

Ces liaisons auraient toutes lieu entre les molécules d'eau des ions $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ et les oxygènes des ions NO_3^- .

Plaçons-nous maintenant au point de vue des distances O — O. Si l'on tient compte, d'une part des rayons atomiques du nickel et de l'oxygène, d'autre part du rayon ionique de l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ (16), on en déduit que la distance Ni — O dans les ions nickel hydrinés doit être très proche de 1,6 Å.



La distance O — O dans l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ serait donc 2,3 Å, distance très propice à l'établissement d'une liaison hydrogène. Au contraire l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ présumé serait tel que la distance O — O soit de 3,2 Å. Il est donc peu probable qu'une liaison hydrogène s'établisse dans ces conditions entre les deux atomes, d'autant plus que l'atome de nickel se trouve au centre du segment qui les joint.

Il est donc probable que l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ se présente comme un atome de nickel au centre d'un segment joignant les deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau. De toute façon la réflexion des radiations ultraviolettes sur la poudre nous montre que la nature des liaisons Ni-H₂O est strictement la même que pour les ions $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$. Nous pouvons donc réfuter tout à fait l'hypothèse de VIANNA et MOLES (10) qui considéraient le dihydrate de nickel comme un orthozotate acide en l'écrivant sous la forme $(\text{NO}_4\text{H}_2)_2\text{Ni}$. Cette étude établit au contraire que l'on doit le considérer comme un hydrate et l'écrire sous la forme courante : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Enfin, précisons la force de la liaison $\text{Ni} - \text{N}_2\text{O}$ dans l'ion hexahydrine $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$. Nous avons vu que l'énergie de formation du cation $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ à partir des ions Ni^{++} et des molécules d'eau sous forme gazeuse est de 323 kcal-iong (chapitre II) ce qui nous donnerait une énergie de liaison $\text{Ni} - \text{H}_2\text{O}$ à l'intérieur de l'ion nikelohexahydrine : $\frac{323}{6} = 53,8$ kcal/ion gramme et liaison $\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$.

**b) Remarque sur la stabilité du nitrate de nickel anhydre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Déliquescence des sels anhydres et hydratés**

Nous avons pu observer que le nitrate de nickel anhydre se forme en chauffage rapide suivi d'une trempe de l'échantillon alors qu'il ne se forme pas en chauffage lent (chapitres V et VII). Nous pouvons donc penser qu'il se trouve à l'état métastable dans l'atmosphère, dès que le degré hygrométrique y atteint une certaine valeur.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'existence des nitrates anhydres de nickel de cobalt et de cuivre a été signalée dans la littérature mais aucune de leurs propriétés physiques n'a été étudiée. La cause en est vraisemblablement la rapidité avec laquelle ils se réhydratent. De plus, nous n'avons pas trouvé, dans la bibliographie, de données concernant l'existence des nitrates anhydres de fer et de zinc ; et on peut penser que cette instabilité en atmosphère non desséchée est due à la grande affinité des cations pour l'eau. En effet, les ions X^{++} des métaux de la première série de transition ont une grande énergie d'hydratation (60). Celle du nickel ne figure pas dans les tables, mais il nous est facile de la calculer. En effet, la littérature nous donne les valeurs suivantes (cf chapitre II) :

- énergie de formation de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$: 323 kcal/iongramme
- énergie d'hydratation de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$: 214,2 kcal/iongramme.

On en déduit :

— énergie d'hydratation de Ni^{++} : 537 kcal/iongramme. Pour mieux préciser le rapport entre l'instabilité du nitrate anhydre et la chaleur d'hydratation du cation X^{++} , nous avons réuni les résultats relatifs à la déliquescence de quatre séries de sels anhydres à liaison franchement ioniques, à savoir : chlorures, bromures, iodures et nitrates.

Métal	Chaleur d'hydratation	Chlorure anhydre	Bromure anhydre	Iodure anhydre	Nitrate anhydre
Al ⁺⁺⁺	1075	+	+	+	?
Ni ⁺⁺	537	+	+	+	?
Zn ⁺⁺	525	+	+	+	?
Cd ⁺⁺	495	—	—	—	—
Hg ⁺⁺	475	—	—	—	—
Mg ⁺⁺	459	—	+	+	?
Ca ⁺⁺	349	+	+	+	—
Ag ⁺	104	—	—	—	—
Na ⁺	94	—	—	—	—
K ⁺	82	—	+	—	—
Tl ⁺	78,5	—	—	—	—
Rb ⁺	70	—	—	—	—

+ indique que le sel est déliquescent.

— indique que le sel n'est pas déliquescent.

? indique que le sel n'est pas signalé dans les tables de constantes, donc soit qu'il n'existe pas, soit qu'il existe mais qu'il est si hygroscopique que l'on ne peut pratiquement pas l'observer.

Nous rappelons que les anions ont tous une faible chaleur d'hydratation, 70 à 100 kcal/iongramme.

Nous remarquons donc qu'aux cathions à grande énergie d'hydratation (> 350 kcal/iongramme) correspondent des halogénures anhydres déliquescents et des nitrates anhydres instables à deux exceptions près : Cd⁺⁺ et Hg⁺⁺. Au contraire, aux cathions à faible énergie d'hydratation (~ 100 kcal/iongramme) correspondent des sels anhydres non déliquescents, à une exception près : le bromure de potassium. Il faut aussi noter que les sulfates et les carbonates anhydres ne suivent pas ces règles générales.

Malgré ces exceptions, on peut donc penser que la déliquescence des sels anhydres serait due à une insertion des molécules d'eau au voisinage des cathions M⁺⁺ qui les attirent. Les nitrates y seraient particulièrement aptes, vu l'encombrement important de l'ion NO₃⁻ qui conduit automatiquement à une structure beaucoup plus lâche où les molécules d'eau ont la place de s'introduire ; ce qui expliquerait leur manque de stabilité. Ainsi nous avons vu que malgré les précautions prises pour tremper rapidement l'échantillon, la phase Y constituant le nitrate anhydre de nickel contient 3,5 % d'eau dosée par la méthode de FISCHER. Ensuite dès que la quantité d'eau absorbée devient importante, elle entraîne la destruction de la structure pour conduire à celle de dihydrate, etc. L'expérience nous montre en effet, que si on laisse le nitrate anhydre de nickel à l'air, on peut suivre aux rayons X, la réapparition en moins d'une heure des structures suivantes : dihydrate, tétrahydrate, hexahydrate.

Ce schéma ne serait en tout cas pas valable pour expliquer la déliquescence des sels hydratés. En effet, il n'est guère concevable que de l'eau d'insertion puisse s'introduire au voisinage d'un cation $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ sans détruire la structure (bien que le cation $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ ait encore une grande affinité pour l'eau puisque son énergie d'hydratation est de 214 kcal/iongramme). D'ailleurs, la littérature nous indique qu'il n'y a aucune relation entre la déliquescence des sels hydratés et le chaleur d'hydratation des cations ; des nombreux sels hydratés de potassium et de sodium sont déliquescents. La déliquescence de ces sels et du nitrate hexahydraté de nickel, en particulier, serait peut-être alors plutôt due à un phénomène d'absorption.

En tous cas, le phénomène inverse d'efflorescence (par temps très sec) de notre corps de départ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.13 \text{H}_2\text{O}$ comprend deux phénomènes distincts : 1) perte de l'eau non stœchiométrique, probablement d'absorption ; 2) destruction de la structure pour donner celle du tétrahydrate si la tension de vapeur d'eau dans l'atmosphère est inférieure à celle sous laquelle on observe l'équilibre :



III. — Comparaison entre les deux constituants de la phase X : phase Y et phase Z. Structure du nitrate basique Z : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$.

— La phase Y est constituée d'un corps de formule variant entre les deux compositions extrêmes :

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $4\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, \text{Ni}(\text{OH})_2$
avec en outre 3,5 % d'eau peu liée.

— La phase Z correspond à la formule suivante :

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Ni}(\text{OH})_2$
avec en outre 1 % d'eau peu liée.

On pourrait donc penser qu'il s'agit de deux nitrates basiques, mais l'examen des structures va nous montrer qu'il faut réserver cette appellation au second de ces corps seulement. En effet, le premier a toutes les caractéristiques du nitrate anhydre :

- la même structure,
- corps essentiellement soluble,
- cristaux durs.

Il faut donc en conclure que la présence des ions OH^- doit être considérée comme des accidents, l'ion OH^- ayant incidemment pris

la place occupée normalement par un ion NO_3^- d'ailleurs plus encombrant. Cette conception permet en outre d'expliquer que l'on trouve toutes les compositions entre les deux extrêmes précités.

Cette substitution n'a d'ailleurs rien d'extraordinaire, si l'on pense que ce nitrate anhydre se forme en même temps que le sel basique *Z*, vers 250°C , par destruction du nitrate primitif dans un milieu mal défini (masse pateuse) où se trouvent en présence simultanément les ions Ni^{++} , les ions NO_3^- et les ions OH^- .

La phase *Z* au contraire rappelle plutôt l'hydroxyde de nickel :

- insoluble dans l'eau et l'alcool,
- structure dérivée de celle de l'hydroxyde.

Il semble que cette structure soit très proche de celle décrite par B. IMELIK et J. FRANCOIS ROSSETTI (5) à propos du carbonate basique de nickel : $\text{NiCO}_3, 2\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{X H}_2\text{O}$.

En effet, l'analyse aux rayons X (chapitre VII, tableau III) nous indique la présence de mailles hexagonales :

— suivant l'axe *a* où la cristallisation est mauvaise (raies floues) on distingue :

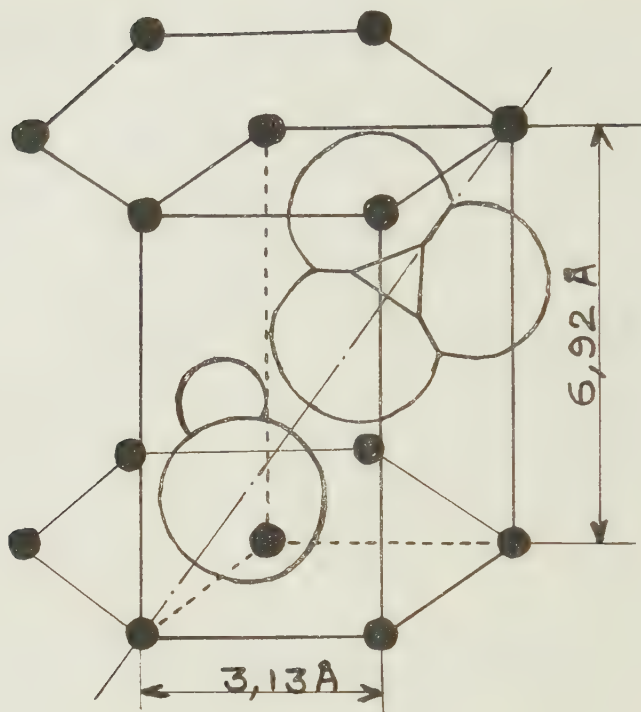
- les hexagones de l'hydroxide de nickel $a = 3,07 \text{ \AA}$
- les hexagones dilatés de 2 % $a = 3,13 \text{ \AA}$

(que nous avons déjà rencontrés cf chapitre VII).

— suivant l'axe *c*, où la cristallisation est bonne, on distingue une seule hauteur : $6,92 \text{ \AA}$ au lieu de $4,61 \text{ \AA}$ pour l'hydroxyde de nickel. En faisant un raisonnement analogue à celui des auteurs cités, nous pouvons expliquer cette grande augmentation de la hauteur par l'encombrement des ions NO_3^- .

En effet sur trois OH^- un serait remplacé par un NO_3^- d'après la formule brute.

Or la place occupée par l'ion OH^- dans l'hydroxyde de nickel est $2,3 \text{ \AA}$ (d'où la hauteur de l'axe *c* = $4,61 \text{ \AA}$). L'encombrement de l'ion NO_3^- est de $4,5 \text{ \AA}$ sensiblement, (cette valeur s'obtient soit en considérant la distance N — O et le rayon de l'atome d'oxygène, soit en considérant le rayon ionique de l'ion NO_3^- calculé par YATSI-MIRSKII (cf chapitre II).



A partir du moment où les ions NO_3^- remplacent les ions OH^- , la hauteur de la maille doit prendre nécessairement la valeur minimale : $4,5 + 2,3 = 6,8 \text{ \AA}$, valeur très proche de celle que nous observons ($6,92 \text{ \AA}$).

Les deux raies floues et faibles $2,44 \text{ \AA}$ et $2,06 \text{ \AA}$ nous indiquent l'apparition dans des zones très restreintes de la structure cubique de l'oxyde de nickel.

La phase Z est donc constituée par un enchevêtrement des deux mailles hexagonales : $a = 3,07 \text{ \AA}$ $c = 6,92 \text{ \AA}$ et $a = 3,13 \text{ \AA}$ $c = 6,92 \text{ \AA}$.

C'est probablement l'introduction des ions NO_3^- qui provoque également cette dilatation de 2 % dans les mailles où il s'introduit. Quoiqu'il en soit, la coexistence de ces deux mailles, légèrement différentes provoque un désordre dans la cristallisation suivant l'axe a , ainsi qu'en témoignent les raies floues correspondantes.

La phase Z a donc une structure qui ne rappelle en rien celle du nitrate anhydre de nickel mais qui dérive au contraire de celle de l'hydroxyde. Le terme de nitrate basique lui convient donc parfaitement.

L'exemple de ces deux phases (Y et Z) nous montre donc qu'il faut envisager une certaine interchangeabilité entre les ions NO_3^- et OH^- mais dans le premier cas on peut dire que ce sont les OH^- qui ont remplacé les NO_3^- du nitrate anhydre et comme ils sont moins encombrants la structure n'est pas modifiée. Dans le deuxième cas, au contraire, ce sont les NO_3^- qui ont remplacé les OH^- de l'hydroxide et comme ils sont plus encombrants, la structure est perturbée.

IV. — Transformation nitrate de nickel hexahydrate oxyde de nickel

Après avoir défini les différents corps intermédiaires rencontrés au cours de la transformation, nous pouvons maintenant reprendre l'ensemble de la transformation.

a) **Transformation nitrate > oxyde en chauffage lent** (5° à 15° C par jour, de façon discontinue). Considérons le graphique III. La transformation a lieu entièrement en phase solide depuis le nitrate jusqu'à l'oxyde. L'hexahydrate perd son eau non stœchiométrique dès la température de 30°C et se transforme en tétrahydrate vers 40°C (graphique 3 courbe de 0 à 1). A l'échelle des cristallites, cette transformation commence, ainsi que nous l'avons exposé chapitre IV par une destruction des plaquettes cristallines parallèles aux plans de grande cohésion de la structure de l'hexahydrate (plans 010). Puis, à l'échelle des ions eux-mêmes, on assiste à un regroupement des ions dans ces plans de grande cohésion, à partir desquels s'édifie la structure du tétrahydrate.

Le tétrahydrate est stable, dans nos conditions de chauffage, entre 50°C et 70°C (palier 1-2), puis se transforme lui-même en dihydrate vers 75°C (portion 2-3 du diagramme).

Le dihydrate est stable entre 80°C et 115°C (palier 3-4) puis se transforme à son tour en nitrate basique précédemment décrit, vers 130°C (portion 4-5 du diagramme). Normalement la transformation en chauffage lent ne fait pas apparaître le nitrate anhydre de nickel qui est instable en atmosphère non desséchée.

En réalité l'examen aux rayons X d'un échantillon de poudre correspondant à 50 % de perte de poids par rapport au corps initial (échantillon intermédiaire entre le dihydrate et le nitrate basique) nous montre l'existence de quelques traces de nitrate anhydre de nickel qui ont d'ailleurs totalement disparu lorsque l'on arrive au palier correspondant au nitrate basique (point 5 du diagramme).

Enfin, ce nitrate basique est stable de 150°C à 200°C (palier 5-6) puis se transforme en oxyde de nickel vers 220°C (portion 6-7 du diagramme). L'oxyde obtenu contient 4 % de gaz occlus qu'il perd très progressivement si l'on continue à chauffer jusqu'à 1 000°C.

b) **Transformation nitrate-oxyde en chauffage rapide** (50°C à 150°C par heure, de façon continue). Considérons le graphique II.

A 57°C le nitrate hexahydraté fond. Le liquide obtenu contient alors les ions $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ d'une part, les ions NO_3^- d'autre part. La chaleur de fusion (10,6 kcal/mole) correspond au pic endothermique α sur le diagramme de l'analyse thermique différentielle.

La perte de poids commence vers 80°C (point A du graphique 2) et jusqu'à 200°C environ, on ne peut observer que le départ exclusif de l'eau. Ce départ correspond à la perte de poids ABCD d'une part et au pic c_1c_2 d'autre part (cf graphique II). Les échantillons prélevés dans cette zone de température et analysés aux rayons X après une trempe, nous montrent la présence simultanée de l'hexahydrate, du tétrahydrate et du dihydrate.

Nous en déduisons donc que cette partie de la transformation (80°C-200°C) correspond à la déshydratation partielle du cation $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ jusqu'aux stades $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ et $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$. Or la déshydratation d'un cation est une réaction endothermique ; nous avons vu, au paragraphe précédent que la déshydratation complète de l'ion $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ nécessitait 323 kcal/ion gramme. Les déshydratations partielles :

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++} \rightarrow \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{++} \rightarrow \text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$ doivent donc demander une partie seulement de cette chaleur.

L'expérience nous indique effectivement l'existence d'un pic c_1c_2 dans le diagramme de l'analyse thermique différentielle pic qui correspond à cette transformation endothermique.

La forme diffuse de ce pic provient de ce qu'on n'arrive pas à séparer, en chauffage rapide ces deux déshydratations. Néanmoins, l'aire du pic c_1c_2 est bien supérieure à celle du pic α correspondant à la fusion. En effet, malgré les pertes calorifiques dues à l'établissement dans le temps des transformations correspondantes, la partie des 323 kcal nécessaire aux deux déshydratations partielles de l'ion gramme $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ reste bien supérieure aux 10,6 kcal de la chaleur de fusion de l'hexahydrate.

Après 200°C environ, nous assistons au départ simultané des deux dernières molécules d'eau et des fumées nitreuses alors que le liquide devient de plus en plus visqueux pour reprendre finalement l'aspect

solide vers 250°C (portion DEF du graphique de l'analyse thermogravimétrique).

Entre 200°C environ et 265°C, nous assistons à la transformation du dihydrate en un mélange de nitrate basique et de nitrate anhydre. Cette transformation est franchement endothermique et correspond au pic *e* sur le diagramme de l'analyse thermique différentielle.

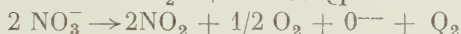
Nous avons vu que cette masse solide (palier FG) comprend en réalité deux phases distinctes.

— nitrate anhydre de nickel cristallisant dans le système cubique.

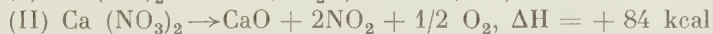
— nitrate basique de nickel cristallisant dans le système hexagonal, dérivé de l'hydroxyde de nickel.

Enfin, entre 300° et 330°C, ce mélange de deux phases se transforme en oxyde de nickel et la transformation est également endothermique (la portion GH du diagramme représente la perte de poids et le pic *h* la chaleur absorbée).

Cette dernière transformation a lieu en phase solide et il nous est donc possible d'en établir le bilan thermique. A cet effet nous devons s'abord déterminer les chaleurs Q_1 et Q_2 correspondant aux deux réactions suivantes :



Pour ce faire, nous étudions les deux transformations suivantes analogues à celle qui nous intéresse :



Pour en déduire les valeurs de Q_1 et Q_2 , nous devons connaître les énergies de réseau des corps suivants Ca(OH)_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaO ; de même que pour étudier le bilan thermique de la transformation. Phase $\text{X} \rightarrow \text{NiO}$

nous devons connaître les énergies de réseau de Ni(OH)_2 , $\text{Ni(NO}_3)_2$ et NiO .

Nous disposons de trois moyens pour atteindre l'énergie de réseau U d'un solide :

1) détermination expérimentale en utilisant le cycle de BORN-HABER.

2) détermination à partir des énergies d'hydratation des ions Q_a et Q_c en utilisant la formule de FAJANS

$$U = Q_a + Q_c - L$$

où L représente la chaleur de dissolution moléculaire du corps.

3) Formule semi empirique de KAPUSTINSKII (63) valable uniquement pour les composés purement ioniques

$$U = \frac{287,2 \sum n n_a n_c}{r_a + r_c} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_c} \right)$$

où $\sum n$ représente le nombre d'ions dans la molécule

n_a et n_c nombre de charges de l'anion et du cation

r_a et r_c les rayons ioniques de l'anion et du cation.

Pour les trois corps CaO , Ca(OH)_2 et $\text{Ca(NO}_3)_2$ les trois méthodes sont valables.

Pour CaO , les trois valeurs de U obtenues par les trois méthodes sont les suivantes (64) :

$$825,5 \text{ — } 825,5 \text{ — } 825,5 \text{ Kcal/mole}$$

(on doit noter que les résultats ne sont pas toujours aussi concordants : ainsi pour BaO 730,9 — 735,5 — 730,6) néanmoins les résultats sont concordants et la formule semi empirique de KAPUSTINSKII donne des résultats très satisfaisants.

Pour Ca(OH)_2 et $\text{Ca(NO}_3)_2$ les valeurs de U ne sont pas indiquées dans la littérature et nous avons dû les calculer en utilisant la formule (3) en remarquant que ces corps sont purement ioniques et que les rayons des ions sont les suivants :

$$\text{Ca}^{++} r = 0,99 \text{ \AA}$$

$$\text{OH}^- r = 1,45 \text{ \AA}$$

$$\text{NO}_3^- r = 1,93 \text{ \AA}$$

On obtient ainsi

$$U_{\text{Ca(OH)}_2} = 606 \text{ Kcal/mole}$$

et

$$U_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 520 \text{ Kcal/mole}$$

Connaissant maintenant les énergies de réseau de l'oxyde de l'hydroxyde et du nitrate de calcium et considérant les relations (I) et (II), on en déduit aisément les valeurs de Q_1 et Q_2 , soit



et



Pour les trois corps : NiO , Ni(OH)_2 , $\text{Ni(NO}_3)_2$ qui, ne sont pas purement ioniques la formule (3) est inapplicable. Comme on ne connaît pas les valeurs de L on ne peut non plus atteindre l'énergie de réseau

par la formule de Fajans. Il reste donc seulement la voie expérimentale (1).

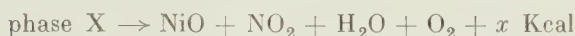
Les valeurs sont données par YATSIMIRSKII (65) et (64) :

$$U_{NiO} = 965,3 \text{ Kcal/mole}$$

$$U_{Ni(OH)_2} = 731 \text{ Kcal/mole}$$

$$U_{Ni(NO_3)_2} = 627 \text{ kcal/mole}$$

(cet auteur compare, à titre d'informations, ces valeurs à celles tirées de l'équation (3) et en déduit ainsi la part d'énergie covalente et la part d'énergie ionique dans ces composées). On peut alors décomposer la transformation

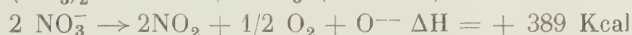


en deux schémas :

1^{er} schéma



2^e schéma



Or la phase X contient en moyenne 54 % d'ions négatifs NO_3^- et 46 % d'ions négatifs OH^- .

(30 % de $Ni(NO_3)$ et 70 % de $Ni(NO_3)_2$, $2Ni(OH)_2$)

Il faut donc affecter le premier schéma du poids 0,46, le deuxième du poids 0,54 et additionner.

Nous avons ainsi :



Cette transformation est bien endothermique et en valeur absolue légèrement supérieure à la fusion (10,6 Kcal/mole).

Les chaleurs spécifiques du nitrate hexahydraté étant de 0,473 alors que celle de l'oxyde est de 0,160 il est normal que pour deux réactions absorbant sensiblement la même chaleur (fusion : — 10,6 Kcal

et phase X $\rightarrow$ NiO : — 14 Kcal), l'augmentation de température soit plus importante pour la deuxième réaction puisque les corps en présence ont une chaleur spécifique plus faible. Effectivement sur le diagramme de l'analyse thermique différentielle nous voyons que le pic *h* est plus important que le pic *a*.

Nous avons donc constaté que la calcination du nitrate de nickel hexahydraté est un phénomène fort complexe qui a nécessité l'emploi de régimes de chauffage particuliers pour en séparer toutes les étapes et de nombreuses techniques pour analyser toutes les phases intermédiaires.

On ne peut qu'admirer PROUST et BERZELIUS qui avaient déjà signalé la complexité du phénomène, le premier en exprimant que « le nitrique était retenu temporairement sur l'oxyde », le deuxième en soupçonnant l'existence d'un peroxyde.

Soixante-dix ans plus tard DITTE appelle le corps intermédiaire oxyde basique mais l'écrit : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{NiO}$. Nous avons montré au contraire qu'il s'agissait du nitrate basique $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ mais qu'il pouvait être aussi accompagné du nitrate de nickel anhydre.

Nous avons en outre déterminé la structure de ces deux corps et apporté des précisions sur celles des hydrates : détermination de la maille du nitrate hexahydraté ; précisions apportées sur les ions nickelo tétrahydrine et nickelo dihydrine.

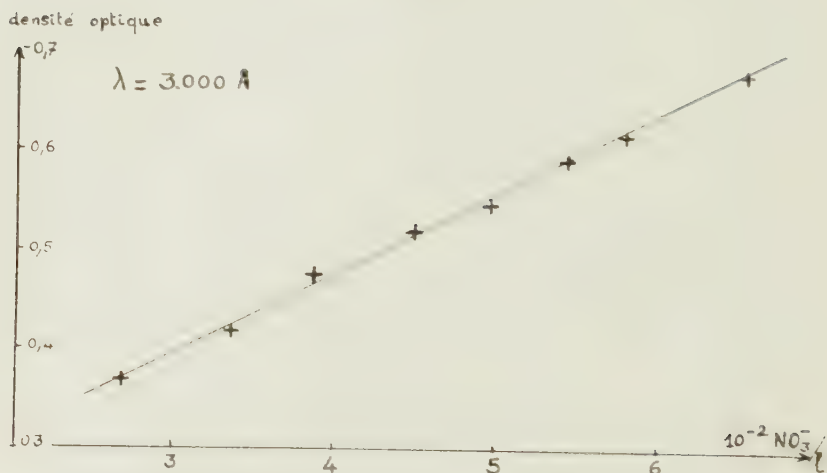
Néanmoins, nous espérons pouvoir déterminer dans l'avenir la structure de chacun des trois hydrates rencontrés, puis expliquer la migration des ions, depuis le nitrate hexahydraté de nickel jusqu'à l'oxyde, en passant par toutes les structures intermédiaires. C'est à ce prix seulement que l'étude de la transformation en phase solide : nitrate $\rightarrow$ oxyde pourra être considérée comme terminée.

BIBLIOGRAPHIE

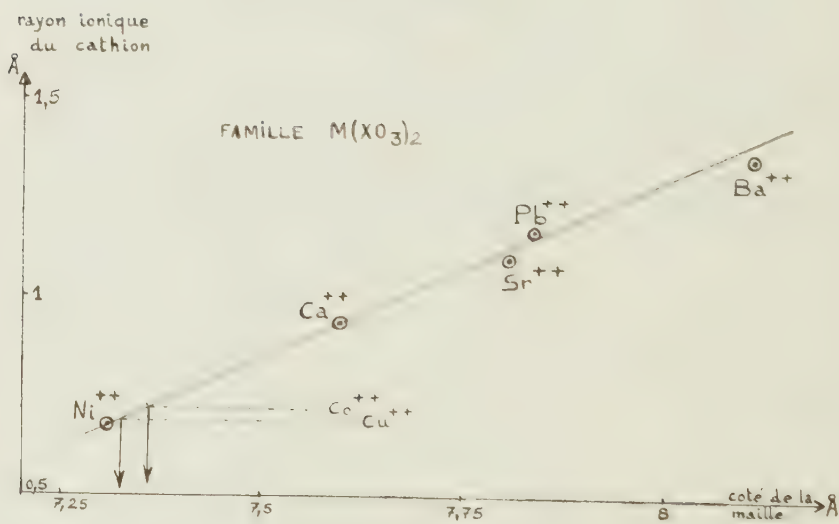
1. SABATIER et SENDERENS. — Ann. Chim. Phys. (8), 4-319 (1905).
2. PRETTRE. — Introduction au colloque sur la structure et texture des catalyseurs. Journal Chim. Phys. 51-9409 (1954).
3. KOMAREWSKY et RIESE « Catalytic reactions », Technic. of Organic Chemistry, Vol. II, New York Interscience Publishers (1948).
4. DEAN. — Ind. and Eng. Chemistry (1952), t. II, p. 985.
5. ROSSETTI et IMELIK. — Etude de la structure et de la texture des carbonates basiques de nickel. Journal Phys. Chim. 519, 451 (1954).
6. BERGMAN de Niccolo. — Stockholm (1775).
7. TUPPUTI. — Ann. Chim. Phys. (2), 78, 133 (1840) (2), 79, 153 (1841).
8. RAKUZIN. — Cent mineral géol. 74-8 (1932-A).
9. FAYRE et VALSON. — C. R. 79, 968, 1036 (1874).
10. GARCIA VIANNA et MOLES. — Anal. Esp. Soc. Fis. Quim. 47, 157 (1929).
11. CLARKE. — Am. J. Sci. (3), 14, 281 (1877).
12. DITTE. — Ann. Chim. Phys. (5), 18, 340 (1879).
13. KOLFER. — Chem. Ber. 83, 594 (1950).
14. DE MARIGNAC. — Ann. Mines (5) 931 (1856) ; Arch. Sci. Genève (2) 55, 113 (1876).
15. RAMMELSBERG. — Handbuch des Kristallographischen physikalische Chemie, Leipzig 1, 360 (1881).
16. YATSIMIRSKII. — J. Gén. Chem. U.S.S.R. 17, 2019 (1947).
17. JAFFRAY et RODIER. — Journal C.N.R.S., Bellevue 31, 252 (1955) ; C.R. 238, 1975 (1954).
18. LESCOEUR. — Annales chim. Phys. 7, 424 (1896).
19. WHEELER et FROST. — Canada Journal Chemie 33, 546 (1955).
20. KOKICHISANO. — Journal Chem. Society Japan 58, 1149 (1938).
21. FUNK. — Z. f. anorg. Chem. 20, 393 (1879).
22. GUNTZ et MARTIN. — Bull. Soc. Chem. (4) 5, 1004 (1910).
23. PROUST. — Journ. Phys. Chim. hist. nat. et des arts 63, 442 (1806).
24. BREZELIUS. — Schweigger's Journ. 32-156 (1821).
25. HILL et SELWOOD. — Journ. Am. Chem. Soc. 71, 2522 (1949).
26. SCHUIT et DE BOER. — Journ. Chim. Phys. 51-9, 482 (1954).
27. GUICHARD. — Bull. Soc. Chim. Fr. 34, 62 (1925) ; Bull. Soc. Chim. Fr. 37, 381 (1925).
28. SALADIN. — Assoc. Inter. des méthodes 38, 2 (1903).
29. LE CHATELIER. — Revue de metall. 1134 (1904).
30. GUILLET. — Revue de metall. 11-567 (1905).
31. BOYER. — Journ. Chim. Phys. 50, 60 (1953).
32. TRAMBOUZE, TRAN HU THE, PERRIN, MATHIEU. — Journ. Chim. Phys. 51, 9, 425 (1954).
33. 34. GUINIER. — Radiocristallographie, Dunod, Paris 1956, p. 159, p. 250.
35. WEISSENBERG. — Z. Phys. 23, 229 (1954).
36. TREADWELL et BOLL. — Analyse quantitative Dunod, Paris (1943).

37. CHARLOT et BEZIER. — Analyse qualitative minérale Masson, Paris (1955), p. 621.
 38. CHARLOT et BEZIER. — Analyse qualitative minérale Masson, Paris (1955), p. 441.
 39. GUINIER. — Radiocristallographie Dunod, Paris (1956), p. 272.
 40. LECOMTE et DUVAL. — C.R. 227, 1153 (1948).
 41. BERL. — Physical methods in chemical analysis I, p. 379 et 232.
 42. TREHIN. — C.R. 216-558 (1943) et C.R. 220, 40 (1945).
 43. ANGERSTEN. — Thèse Zurich 1914.
 44. LEY et HEIDBRINK. — Z. Anorg. Chem. 173, 287 (1928) ; Z. Anorg. Chem. 164, 377 (1927).
 45. 46. GUINIER. — Radiocristallographie Dunod, Paris, 1956, p. 307, p. 15.
 47. HENRY LIPSON et WOOSTER. — X Rays diffraction Macmillan et Co Londres (1951), p. 91.
 48. GUINIER. — Radiocristallographie, p. 369.
 49. SHULTZ. — Journal Chem. Phys. 10, 194 (1942).
 50. PRASAD et TENDUKLAR. — Journal Chem. Soc. 139, 403 (1931).
 51. NATL. BUR STAND US CIR. — 539, vol. 1, p. 13 et 47 (1953).
 52. ROOKSBY H. P. — Acta cryst 1226 (1948).
THOMBES et ROOKSBY. — Nature 165, 442 (1950).
SHIMOMURA et NISHIYAMA. — Man Inst. Sci. Ind. Research Osaka Univ. 6-30 (1948) et Bull. Naniwa Univ. A3 175 (1955).
 53. YATSIMIRSKII. — Bull. Acad. Sci U.R.S.S. Classe Sci. Chim. 453 (1947)
 54. KAPUSTINSKII. — Journ. Phys. Chim. U.S.S.R. 73 (1934).
 55. ERIKS GRISON et de VRIES. — Acta Crist. 3, 290 (1950).
 56. International stables for X rays cristallography KYNOC H PRESS, Birmingham, p. 314.
 57. HANAWALL, RINN, FREVEL. — Industrial and Eng. Chem. 10, 457.
 58. STRUKTUR BERICHT E II. — 1928, 1932, p. 73.
 59. KETELAAR. — Chemical constitution Elsence publishing Ly Amsterdam (1953), p. 28.
 60. DITTE C.R. — 89, 576 et 641 (1879).
 61. PASCAL. — Chimie générale, t. III.
 62. HASSELBALT. — Zeit anorg. Chem. 89, 69 (1914).
 63. PAULING. — Nature of chemical bond Cornell University Press, 1945, p. 383.
 64. KAPUSTINSKII. — Acta physicochim U.R.S.S. 48, 370-7 (1943).
 65. YATSIMIRSKII. — J. Gen Chem. U.S.S.R. 17, 169 (1947).
 66. YATSIMIRSKII. — Izvest Akad Nauk. U.S.S.R. (1948) 590.
-

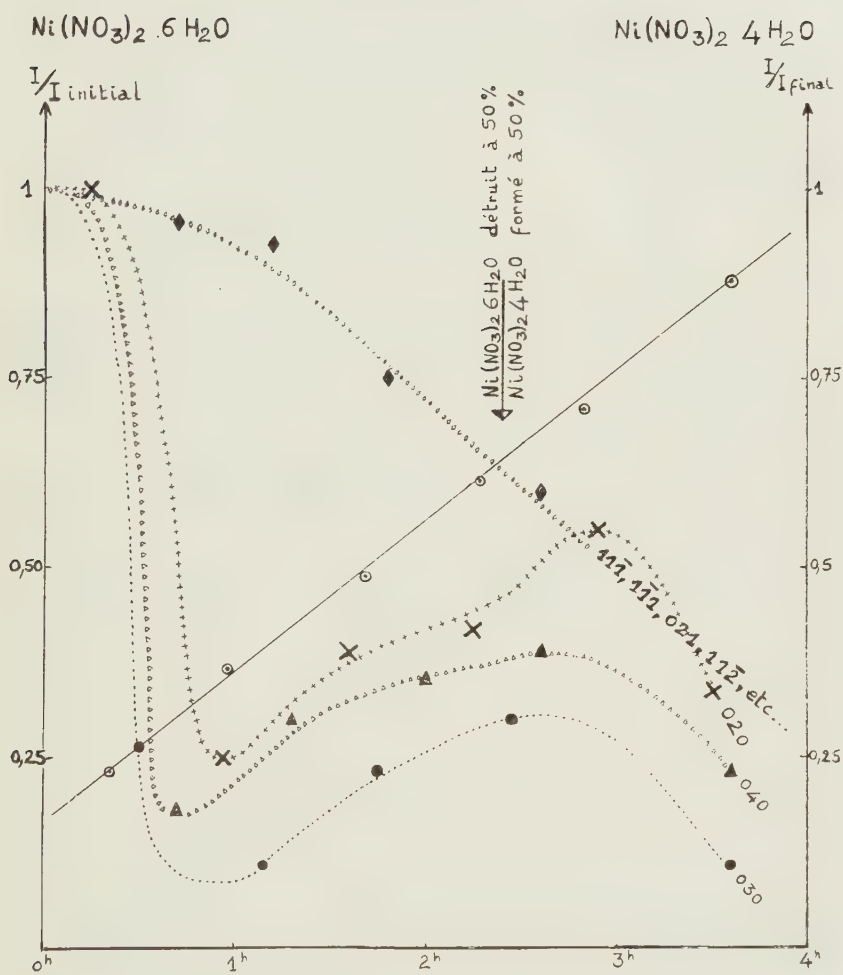
GRAPHIQUE O



GRAPHIQUE V

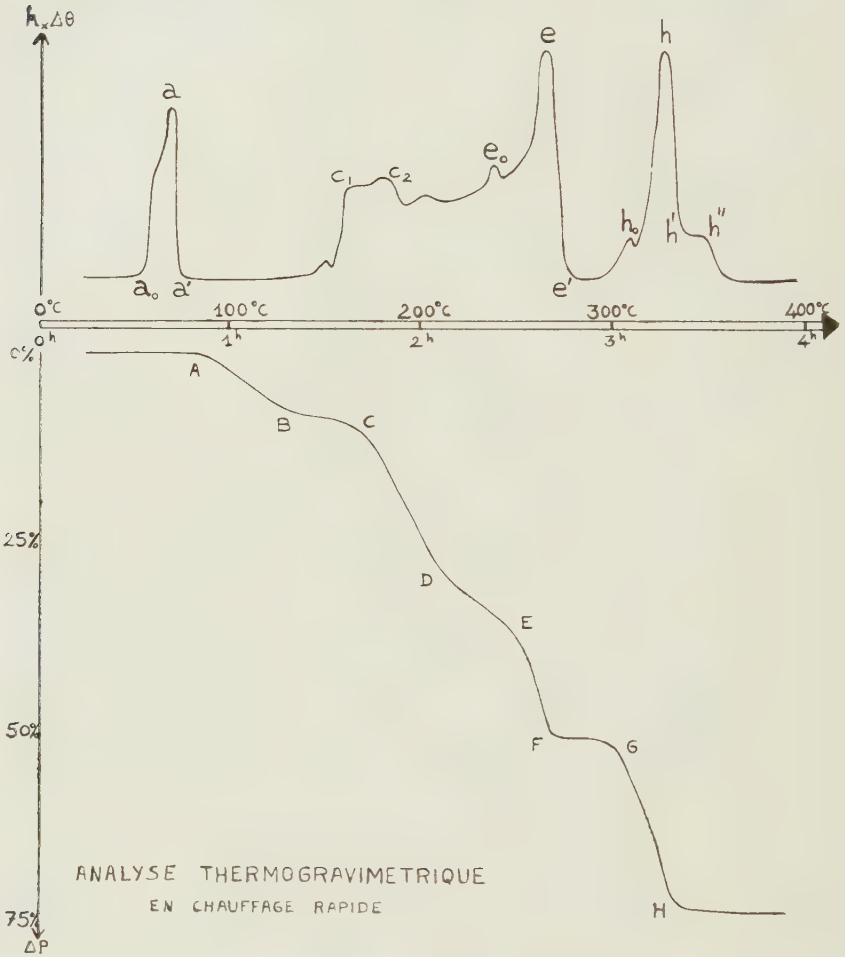


GRAPHIQUE I

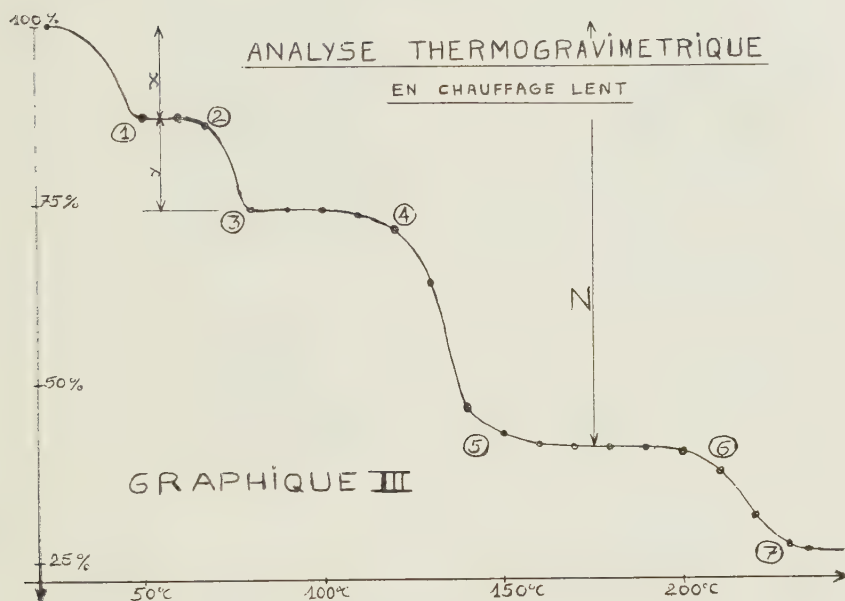


GRAPHIQUE II

I ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE



GRAPHIQUE III



GRAPHIQUE IV

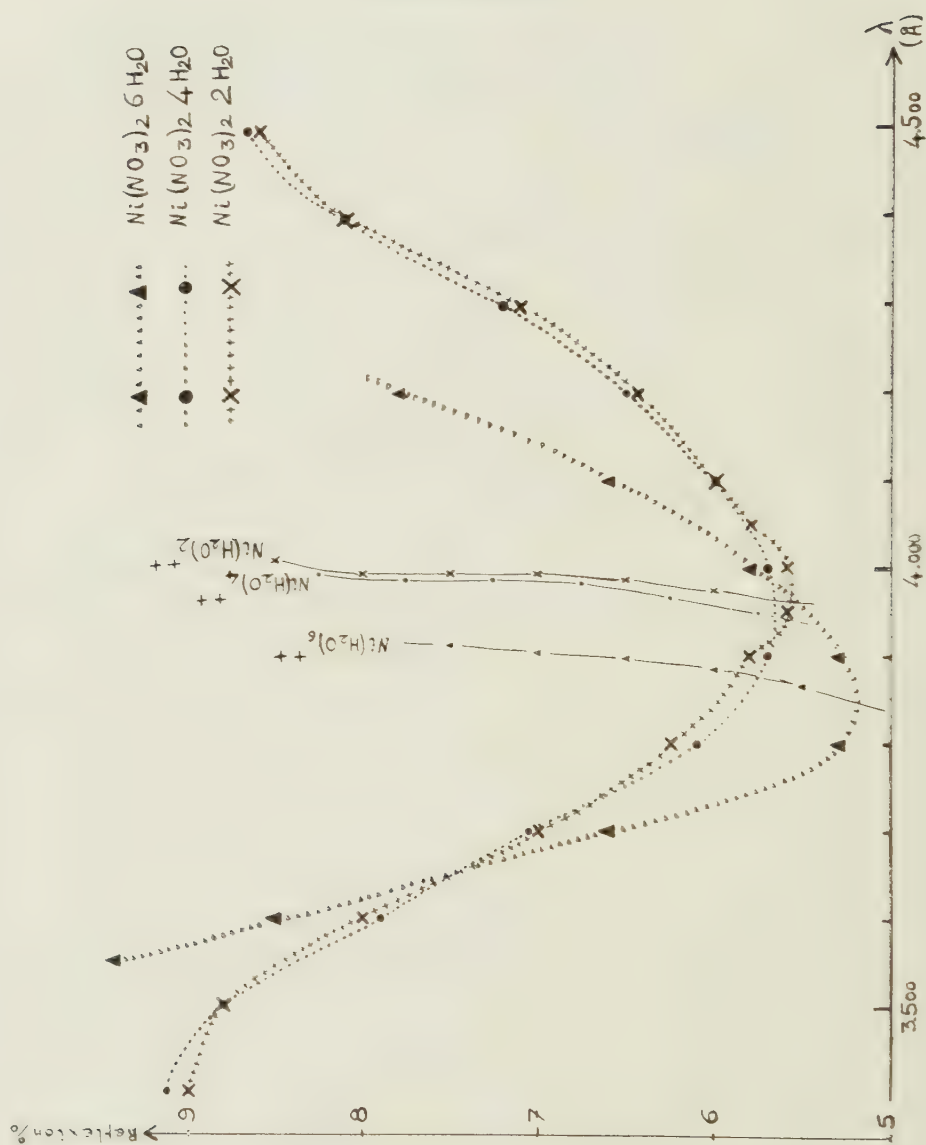
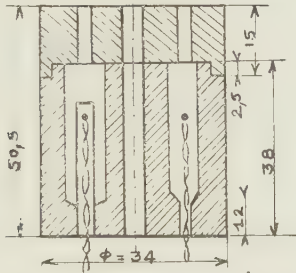


Figure 1 Coupe $\alpha\alpha'$



Vue de dessus
(couvercle enlevé)

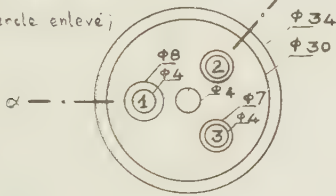
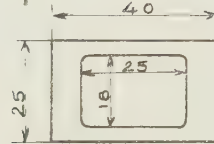


Figure 3

Vue de face



Vue de dessus

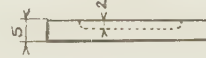


Figure 4

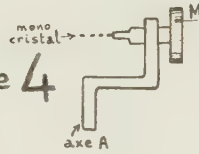


Figure 2

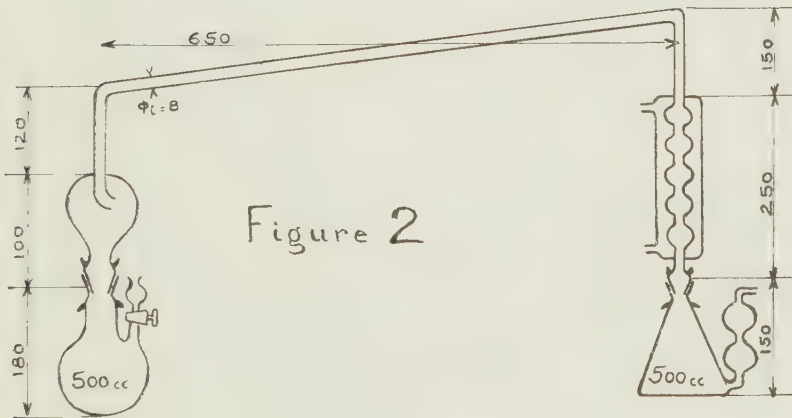


Figure 5 Aiguilles

section $\perp$ à l'axe d'allongement

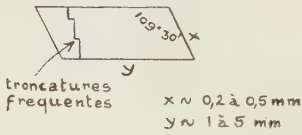


Figure 8

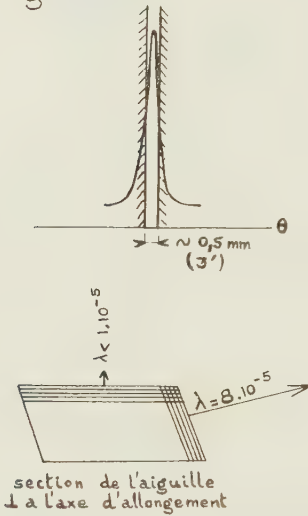


Figure 9

Figure 6 Plaquettes

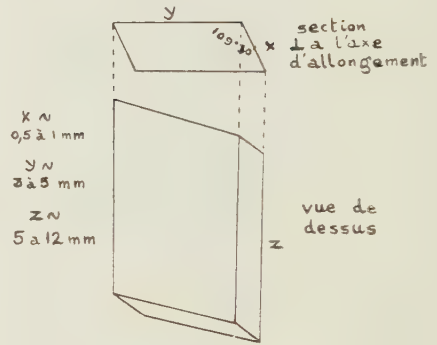


Figure 7

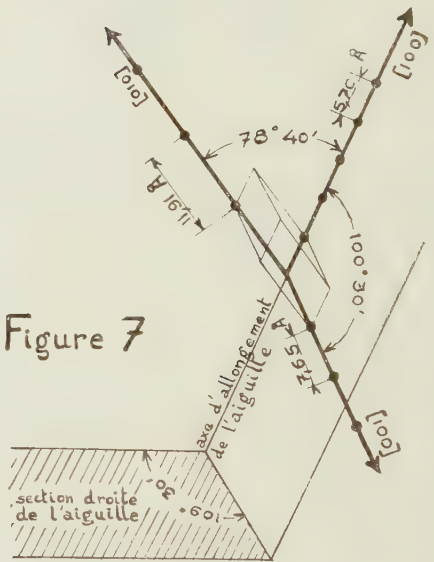


Figure 10a

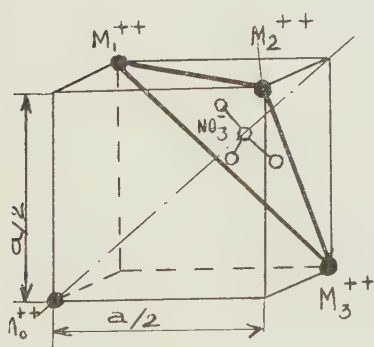
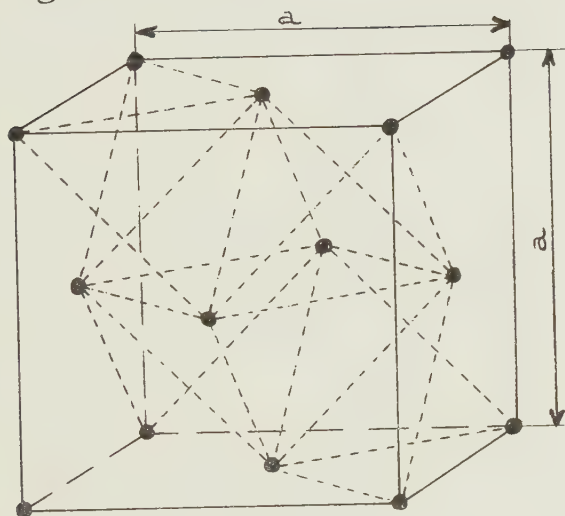


Figure 10b

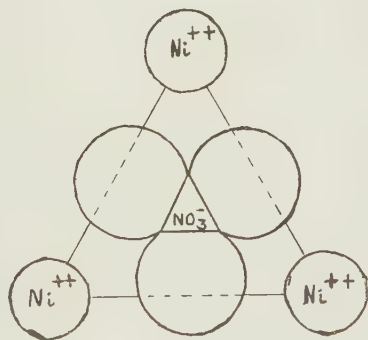


Figure 10c

T A B L E A U I

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		R A I E S D E B Y E		
d_{hkl} (Å)	θ_{hkl}	Intensité broyage mécanique	Intensité broyage manuel	Indices des plans réticulaires h, k, l
10,98	4° 05'	<u>11</u>	<u>42</u>	<u>010</u>
7,08	6° 15'	15	11	001, 0 $\bar{1}$ 1
5,49	8° 05'	<u>96</u>	<u>695</u>	<u>020</u> , 100
5,27	8° 25'	28	29,5	011, 0 $\bar{2}$ 1, 110
5,06	8° 45'	41	63	11 $\bar{1}$
4,62	9° 35'	6	7	101, 1 $\bar{1}$ 0
4,40	10° 05'	14	25	12 $\bar{1}$
4,10	10° 50'	27	26	101, 120, 1 $\bar{1}$ 1
3,895	11° 25'	16	15	$\bar{1}$ 11
3,75	11° 25'	100	100	021, 0 $\bar{1}$ 2, 111
3,66	12° 10'	<u>11</u>	<u>56</u>	<u>030</u> , 1 $\bar{2}$ 0
3,535	12° 35'	11	10	002, 13 $\bar{1}$, 0 $\bar{2}$ 2
3,40	13° 05'	35	60	11 $\bar{2}$, 12 $\bar{2}$, 121
3,34	13° 20'	20	16	
3,13	14° 15'	20	21	032, 102, 121
3,08	14° 30'	26	15	012, 13 $\bar{2}$, 1 $\bar{2}$ 1
2,90	15° 25'	60	63	031, 041, 130, 1 $\bar{1}$ 2, 131
2,82	15° 50'	17	22	210, 211, 14 $\bar{1}$
2,745	16° 20'	<u>120</u>	<u>1.290</u>	<u>040</u> , 200, 201, 22 $\bar{1}$, 113, 1 $\bar{2}$ 2, 112
2,60	17° 15'	34	13	102, 113, 210, 140
2,55	17° 35'	55	43	22 $\bar{2}$
2,48	18° 05'	14	13	023, 201, 211, 132, 131
2,43	18° 30'	6	8	211, 113, 122, 211, 141
2,365	19°	34	24	122, 133, 230, 232
2,308	19° 30'	12	13	202, 220, 041, 140
2,270	19° 50'	22	22	103, 221, 221
2,200	20° 30'	<u>12</u>	<u>24</u>	<u>050</u> , 242, 013, 032, 141, 221, 143, 043, 142
...	...	...	...	...
1,834	24° 50'	<u>20</u>	<u>31</u>	<u>060</u>
...	...	...	...	...
1,370	34° 20'	<u>35</u>	<u>265</u>	<u>080</u>
...	...	...	...	...
1,220	39° 15'	<u>10</u>	<u>79</u>	<u>090</u>
...	...	...	...	...

T A B L E A U I I

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (chauffage rapide)

	1 ^{ere} exp.	2 ^{eme} exp.	3 ^{eme} exp.	4 ^{eme} exp.	Moyenne	
A	84	94	92	92	91	temperature : °C
B	133	134	137	128	133	
C	165	173	169	174	170	
D	211	210	205	194	205	
E	236	249	244	240	242	
F	266	269	267	261	267 261	
G	296	298	303	293	299 293	
H	337	340	336	324	338 324	

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

	1 ^{ere} exp.	2 ^{eme} exp.	3 ^{eme} exp.	4 ^{eme} exp.	Moyenne	
a.	56	56	57	56	56	Temperature : °C
b.	67	70	70	69	69	
a'	70	70	71	70	70	
c.	155	160	157	160	158	
c'	177	185	183	175	180	
e.	233	238	238	237	236	
e'	261	266	263	267	264	
e''	263	276	284	277	275	
h.	308	311	308	307	308	
h'	321	326	323	327	324	
h''	332	338	332	334	334	
h'''	353	356	358	356	356	

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE chauffage lent

	10°C par jour				5°C par jour		
	1 ^{ere} exp.	2 ^{eme} exp.	3 ^{eme} exp.	4 ^{eme} exp.	5 ^{eme} exp.	6 ^{eme} exp.	Moyenne
1	47	47	44	44	49	52	47
2	66	67	65	66	67	68	66,5
3	77	76	75	78	75	74	76
4	115	110	108	107	100	113	109
5	158		143	147	140	150	148
6	208					203	205
7	235						235
X	13,05	13,20	13,20	13,10	13	13,10	13,10
Y	12,45	12,40	12,80		12,40	12,30	12,40
Z	59,7		58,5	59,5	57,7	58,5	58,8

temp. : °C

Poids: %

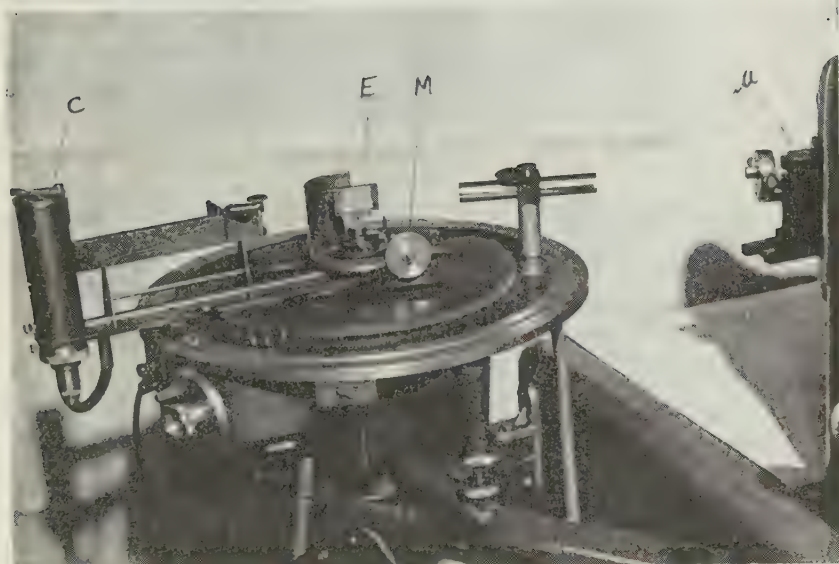
TABLEAU III

PHASE X		PHASES Z et Z'				PHASE Y		
d(A)	obs.	d(A)	I	indices	obs.	d(A)	I	indices
6,92		6,92	100	001				
4,22						4,22	100	111
3,65						3,65	20	200
3,46		3,46	30	002				
3,27						3,27	38	210
2,98						2,98	40	211
2,70	] pic large	2,70	17	100	] pic large			
2,655		2,655	14	100				
2,58						2,58	26	220
2,45	] pic large	2,45	14		] pic large			
2,31						2,31	28	310
2,307		2,307	09	003				
2,20						2,20	48	311
2,11						2,11	43	222
2,056	] pic large	2,056	08		] pic large			
1,950						1,950	18	321
1,827						1,827	16	400
1,677						1,677	18	331
1,635						1,635	22	420
1,563	] pic large	1,563	13	110	] pic large			
1,536		1,536	11	110				
1,490						1,490	20	422
1,407						1,407	25	511, 333
1,235						1,235	11	531
1,220						1,220	11	442, 600
⋮						⋮		

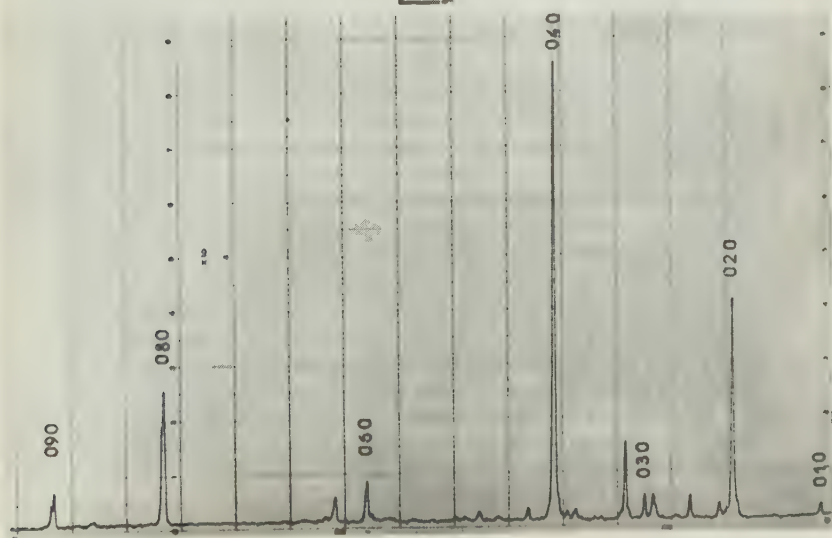
PHASE Z



1



2





b
3
a



4
a



5
a b

SOMMAIRE

Etude du nitrate hexahydraté de nickel et de sa décomposition en oxyde.

Nous avons déterminé la maille du nitrate initial : maille triclinique, très probablement centrée, contenant deux molécules

$$a = 5,70 \text{ \AA} ; b = 11,91 \text{ \AA} ; c = 7,65 \text{ \AA} ; \alpha = 111^\circ ; \\ \beta = 100^\circ 30' ; \gamma = 78^\circ 40'.$$

Les observations suivantes nous ont prouvé que les liaisons les plus fortes entre les ions sont orientées parallèlement aux directions de plans OkO :

— Renforcement des raies correspondant à ces plans lorsque, l'échantillon est constitué de poudre tassée dans un support.

— Dilatations linéaires très inégales suivant les normales aux plans réticulaires OkO et OOl.

— Comportement singulier des raies correspondant aux plans OkO lors de la destruction de la structure.

Nous avons ensuite utilisé deux modes de chauffage en vue d'étudier la transformation : nitrate hexahydraté $\rightarrow$ oxyde.

Un chauffage lent (10°C par jour) nous a permis de mettre en évidence, en début de transformation, l'apparition d'un tétrahydrate et d'un dihydrate du nitrate de nickel. L'analyse aux Rayons X nous a indiqué que ces structures présentent une symétrie assez basse ; la spectrophotométrie (infra-rouge et ultra-violet) nous a donné des indications sur les ions nickelo-hexa, tétra et dihydrines. La thermogravimétrie en chauffage rapide (100°C par heure) nous montre l'existence d'un corps intermédiaire, constituée d'un mélange de deux phases solides que nous avons pu séparer par extraction sélective.

La première phase, soluble, est constituée de nitrate anhydre de nickel dont nous avons déterminé la structure qui n'avait pas encore été étudiée : maille cubique contenant 4 molécules ; groupe spatial T_h^6 , $a = 7,31 \text{ \AA}$.

La deuxième phase, insoluble, est constituée d'un nitrate basique de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Ni}(\text{OH})_2$ qui n'avait pas encore été signalé. Sa structure est très proche de celle de l'hydroxyde de nickel, mais le remplacement des ions hydroxyles par les ions nitriques a entraîné une modification importante de l'axe c (6,92 Å au lieu de 4,61 Å).

Nous avons complété l'étude de cette transformation par une analyse thermique différentielle et nous avons pu déterminer par le calcul la chaleur dégagée lors de la dernière étape de la transformation.

Une étude générale des structures des nitrates et carbonates anhydres nous a, en outre, permis de prévoir les structures des nitrates anhydres de cobalt et de cuivre.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

État actuel des connaissances sur l'énergie réticulaire

Vu et approuvé :

Paris, le 21 avril 1960

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

